

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 192

N° DE SÉRIE : 116

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Joseph GUILLEVIC

Cristallochimie de composés sulfurés et séléniés ternaires
du molybdène de basse valence.

Soutenue le 19 juin 1974 devant la Commission d'Examen

M. J. PRIGENT

Président

M. R. WEISS

M. R. COLLONGUES

M. J. LUCAS

M. D. GRANDJEAN

} Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 192

N° DE SÉRIE : 116

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Joseph GUILLEVIC

Cristallochimie de composés sulfurés et sélénisés ternaires
du molybdène de basse valence.

Soutenue le 19 juin 1974 devant la Commission d'Examen

M. J. PRIGENT

Président

M. R. WEISS

M. R. COLLONGUES

M. J. LUCAS

M. D. GRANDJEAN

} Examineurs

THE
UNIVERSITY OF
LEIDEN

THE

UNIVERSITY OF

LEIDEN

UNIVERSITY OF

LEIDEN

UNIVERSITY OF



UNIVERSITY OF

UNIVERSITY OF

UNIVERSITY OF

UNIVERSITY OF
LEIDEN
BBL.

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOU Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

A la mémoire de mon Père.

A ma Femme,

A mes enfants,

A ma mère,

*En témoignage de ma
profonde affection.*

Cette étude a été réalisée au Laboratoire de Cristallochimie sous la direction de Monsieur le Professeur D. GRANDJEAN, à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour ses conseils avisés et sa bienveillante sollicitude.

J'en fait hommage à Monsieur le Professeur J. PRIGENT qui m'a initié à la recherche et a bien voulu m'orienter vers la cristallographie. Je tiens à lui exprimer ici toute ma profonde gratitude.

Monsieur le Professeur J. LUCAS s'est toujours intéressé à ce travail, je l'en remercie vivement.

Monsieur R. WEISS, Professeur à l'Université de Strasbourg, Monsieur R. COLLONGUES, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, ont bien voulu me faire l'honneur de constituer mon Jury de Thèse. Je les prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce mémoire : Messieurs M. SERGENT et R. CHEVREL pour la préparation des monocristaux, Madame O. BARS, Messieurs J.Y. LE MAROUILLE et H. LE STRAT pour leur aide précieuse en cristallographie et programmation et L. HUBERT pour la partie technique. Que toute l'équipe du Laboratoire trouve ici l'expression de ma profonde sympathie.

- SOMMAIRE -

	Page
INTRODUCTION -	1
CHAPITRE I - METHODES EXPERIMENTALES	5
I .- PREPARATION DES MONOCRISTAUX	5
II.- METHODES CRISTALLOGRAPHIQUES	6
CHAPITRE II - ETUDE STRUCTURALE DE THIOMOLYBDITES D'ELEMENTS DE TRANSITION	11
I .- PREPARATION DES MONOCRISTAUX	11
II.- DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	11
III.- DESCRIPTION DES STRUCTURES	16
1 - Disposition des atomes de molybdène	16
2 - Environnement des atomes de molybdène	20
3 - Environnement des atomes de cobalt	20
IV.- DISCUSSION	22
CHAPITRE III - ETUDE STRUCTURALE DE PHASES SELENIEES ET SULFUREES TERNAIRES DU MOLYBDENE	26
I - STRUCTURE CRISTALLINE DE Mo_3Se_4	26
1 - Préparation	26
2 - Données cristallographiques	27
3 - Description et discussion de la structure	30

II - STRUCTURES CRISTALLINES DE PHASES SELE-	
NIEES TERNAIRES DU MOLYBDENE	39
A - Cas où M est un petit cation :	
structure cristalline de $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$	40
1 - Préparation	40
2 - Données cristallographiques . .	40
3 - Description et interprétation de	
la structure	41
B - Cas où M est un gros cation :	
structure cristalline de $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{Se}_4$	44
1 - Préparation	44
2 - Données cristallographiques . .	46
3 - Description de la structure . .	46
III - STRUCTURES CRISTALLINES DE PHASES SULFU-	
REES TERNAIRES DU MOLYBDENE	47
A - Cas où M est un petit cation :	
M = Ni, Co, Fe	47
1 - Structure cristalline de	
NiMo_3S_4 (n = 3)	48
2 - Structures cristallines de	
$\text{Ni}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$, $\text{Co}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$, $\text{Fe}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$. .	59
B - Cas où M est un gros cation :	
structure cristalline de $\text{Pb}_{0,46}\text{Mo}_3\text{S}_4$	62
1 - Préparation des monocristaux . .	62
2 - Données cristallographiques . .	62
3 - Discussion de la structure . . .	64
CHAPITRE IV - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS RELA-	
TIFS AUX PHASES $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ et $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$	66
I - NOUVELLE REPRESENTATION DES STRUCTURES	
DE TYPE " Mo_3Se_4 "	66
A - Représentation de la structure	
Mo_3Se_4 dans le système hexagonal . .	68
1 - Description de la structure . .	68
2 - Discussion	71

B - Insertion des éléments M dans cette structure	73
C - Conclusion	74
II - INFLUENCE DE L'INSERTION SUR L'EDIFICE CRISTALLIN	75
A - Influence sur le réseau hexagonal compact des atomes de sélénium et de soufre	75
1 - Distances entre les plans A et B	75
2 - Position de l'atome noté Y . . .	78
3 - Les plans de molybdène	78
B - Déformation du cluster Mo_6 et des "cubes" X_8 (X = Se ou S)	79
1 - Critères de déformation	79
2 - Discussion des résultats	80
3 - Etude des liaisons dans le cluster Mo_6	80
C - Relations paramétriques. Prévion des structures	86
1 - La formulation structurale $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$	86
2 - Relations paramétriques dans les différentes structures	87
3 - Prévion du type d'insertion . .	88
III - RELATIONS ENTRE STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES	93
1 - Mesure des susceptibilités magné- tiques	93
2 - Résistivités électriques	94
3 - Supraconductivité	95
CONCLUSION -	99
ANNEXE -	102

N.B.- Les bibliographies figurent à la fin de chaque chapitre.

- INTRODUCTION -

Les combinaisons sulfurées et sélénées binaires du molybdène ont fait l'objet de nombreuses études. Sont connus les sulfures et séléniures suivants :

- MoS_2 (1, 2, 3), MoSe_2 (4, 5, 6), Mo_2S_3 (7) et Mo_2Se_3 (4) dont les structures sont déterminées,
- MoS_3 (8) et MoSe_3 (4) amorphes aux rayons X, se transformant respectivement en molybdénite et en MoSe_2 à 200°C ,
- le séléniure Mo_3Se_4 préparé pour la première fois par Opalowski et Fédorov (9, 10), confirmé par Spiesser (11) puis par De Jonge (12). Notons, qu'au début de ce travail, le sulfure équivalent

Mo_3S_4 n'était pas signalé (pas plus que ne le sont d'ailleurs MoS et MoSe).

Les travaux relatifs aux combinaisons sulfurées et sélénées ternaires du molybdène sont, par contre, peu nombreux. Tous ces composés, exception faite des phases M_xMoS_2 (M = élément alcalin) caractérisées par Rudorff (13) et du sulfure SnMo_6S_7 isolé par Espelund (14), ont été préparés par l'équipe du Professeur Prigent (M. Sergent et R. Chevrel).

Le but de notre travail a été d'étudier, du point de vue structural, ces différentes phases. Celles-ci sont de trois types :

- les thiocomposés $\text{M}^{\text{II}}\text{Mo}_2\text{S}_4$ (M = élément de la première série de transition) dans lesquels le molybdène a la valence formelle III (15, 16) ;

- les combinaisons sulfurées, de formule $\text{MMo}_n\text{S}_{n+1}$ (17), dérivant formellement du molybdène bivalent ; ces phases sont des solutions solides pour les petits cations (M = Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Cu, Mg, Zn, Cd), n pouvant atteindre, au maximum, les limites $n = 2$ à $n = 6$, et des thiocomposés définis pour les gros cations (M = Ag, Sn, Ca, Sr, Pb). Leurs clichés de diffraction X présentent une grande analogie avec ceux de Mo_3Se_4 ;

- enfin les phases formulées $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ (18), de composition également variable ou définie suivant la nature de l'élément M et semblant admettre Mo_3Se_4 comme structure d'accueil.

Pour rendre compte de notre étude, nous adopterons le plan suivant :

- Après un bref rappel des différentes techniques utilisées,

nous étudierons, dans un deuxième chapitre, les thiocomposés $M^{II}Mo_2S_4$.

- Dans le troisième chapitre, nous décrirons tout d'abord la structure du binaire Mo_3Se_4 , puis celles des composés $M_xMo_3Se_4$ et $M_xMo_3S_4$ (formule structurale générale des phases MMo_nS_{n+1}). La présentation et surtout la description de ces structures seront celles qui ont déjà fait l'objet de publications récentes.

- Vous en donnerons une nouvelle description dans le dernier chapitre et essaierons également de prévoir la structure des différentes $M_xMo_3S_4$ en fonction de l'élément M. Nous tenterons enfin d'établir les rapports entre les structures de ces composés et certaines de leurs propriétés physiques, particulièrement leurs propriétés supraconductrices.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) PAULING, Chem. Eng. News, 25, 2970 (1937).
- (2) SEMILETOV, Z. Krist., 6-4, 536 (1961).
- (3) FRINDT, J. Appl. Phys., 37, 4, 1928 (1966).
- (4) WENDERHORST, Z. Anorg. Chem., 173, 268 (1928).
- (5) Ph.B. JAMES, M.T. LAVIK, Acta Cryst., 16, 1183 (1963).
- (6) M.S. SILVERMAN, MEYER, Patent. Office, 3, 472 (1969).
- (7) F. JELLINEK, Nature, 192, 1065 (1961).
- (8) KINGCHAICHANG, Bull. Chem. Soc., 40, 7, 1666 (1967).
- (9) A.A. OPALOVSKI, V.E. FEDOROV, SSSR Neorg. Mater., 2, 3, 443 (1966).
- (10) V.V. BAKAKINE, Y.I. MIRONOV, A.A. OPALOVSKI, V.E. FEDOROV, Izv. Sib. Otd. Akad. SSSR Ser. Khim. Nauk. 3, 98 (1966).
- (11) M. SPIESSER, C. MARCHAL, J. ROUXEL, C.R. Acad. Sc. Paris, ser. C, 266, 1583 (1968).
- (12) R. DE JONGE, T.J.A. POPMA, C.A. WEIGERS, F. JELLINEK, J. Solid State Chem., 2, 188 (1970).
- (13) W. RUDORFF, Chimia, 19, 489 (1965).
- (14) A.W. ESPELUND, Acta Chim. Scand., 21, 3, 839 (1967).
- (15) R. CHEVREL, M. SERGENT et J. PRIGENT, C.R. Acad. Sc., ser. C, 267, 1135 (1968).
- (16) R. CHEVREL, J. GUILLEVIC et M. SERGENT, C.R. Acad. Sc., ser. C, 271, 1240 (1970).
- (17) R. CHEVREL, M. SERGENT et J. PRIGENT, J. Solid State Chem., 3, 515 (1971).
- (18) M. SERGENT et R. CHEVREL, J. Solid State Chem., 6, 433 (1973).

- CHAPITRE I -

METHODES EXPERIMENTALES

I. - PREPARATION DES MONOCRISTAUX

Les monocristaux utilisés pour la détermination des structures ont été obtenus :

- soit directement dans la préparation (Mo_3Se_4 , $\text{Ni}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$, NiMo_3S_4 , CoMo_2S_4 , FeMo_2S_4),
- soit par méthode de transport en phase gazeuse ($\text{Ni}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$, $\text{Co}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$, $\text{Fe}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$), l'agent servant au transport étant l'iode ou MoCl_2 ,
- soit enfin par la méthode des fondants ($\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$, $\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$), le fondant étant respectivement PbSe et PbS .

II. - METHODES CRISTALLOGRAPHIQUES

1.- Détermination des paramètres cristallins et mesure des densités

Les paramètres cristallins, déterminés approximativement sur chambre de Weissenberg et de précession, ont été affinés à partir des diffractogrammes X de poudre ($\lambda\text{CuK}\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$) et les densités de tous les composés ont été mesurées selon la méthode de poussée hydrostatique (1).

2 - Enregistrement des intensités

Dans le cas du thiomolybdite FeMo_2S_4 , l'enregistrement des strates $h n l$, avec $0 \leq n \leq 4$, a été effectué sur chambre de Weissenberg intégrante à l'aide d'un cristal parallélépipédique assimilé en première approximation à un cylindre. Les intensités diffractées ont été mesurées au microdensitomètre.

Pour tous les autres composés, les enregistrements ont été effectués sur diffractomètre automatique Nonius CAD_3 ou CAD_4 à l'aide de cristaux de forme cubique assimilés en première approximation à des sphères.

Le tableau I précise les caractéristiques techniques de ces enregistrements.

3 - Reduction des données

Les intensités diffractées ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les corrections d'absorption ont été faites par

TABLEAU I

Composé	Mode d'enregistrement	Cristal utilisé	Radiation utilisée	Angle de balayage (en 1/100°)	Ouverture du compteur (en 1/100 mm)
Fe Mo ₂ S ₄	WEISSENBURG	Cylindre : R = 0,080mm	MoK α (filtre Zr)	-	-
Co Mo ₂ S ₄	CAD ₃	Sphère : R = 0,060mm	MoK α (filtre Zr)	S = 128 + 5 tg θ	S = 3 + 30 tg θ
Mo ₃ Se ₄	CAD ₃	Sphère : R = 0,315mm	MoK α (filtre Zr)	S = 140 + 69 tg θ	S = 12 + 8 tg θ
Ni _x Mo ₃ Se ₄	CAD ₃	Sphère : R = 0,050mm	CuK α (filtre Ni)	S = 120 + 28 tg θ	S = 18 + 8 tg θ
Pb _x Mo ₃ Se ₄	CAD ₄	Sphère : R = 0,060mm	MoK α (monochro.)	S = 120 + 30 tg θ	S = 200 + 20 tg θ
Ni Mo ₃ S ₄	CAD ₃	Sphère : R = 0,050mm	MoK α (filtre Zr)	S = 80 + 10 tg θ	S = 3 + 20 tg θ
Ni _x Mo ₃ S ₄	CAD ₃	Sphère : R = 0,055mm	MoK α (monochro.)	S = 120 + 20 tg θ	S = 8 + 5 tg θ
Co _x Mo ₃ S ₄	CAD ₄	Sphère : R = 0,209mm	MoK α (monochro.)	S = 80 + 30 tg θ	S = 300 + 90 tg θ
Fe _x Mo ₃ S ₄	CAD ₄	Sphère : R = 0,032mm	MoK α (monochro.)	S = 120 + 50 tg θ	S = 300 + 50 tg θ
Pb _x Mo ₃ S ₄	CAD ₃	Sphère : R = 0,068mm	MoK α (monochro.)	S = 110 + 30 tg θ	S = 8 + 5 tg θ

interpolation de Lagrange de la fonction $A^* = f(\sin \theta)$ (A^* = facteur d'absorption) dans tous les cas où la valeur de μR était supérieure à 1 (2).

Pour tous les enregistrements effectués sur diffractomètre automatique, seules ont été conservées les intensités répondant au critère $\sigma(I)/I < k$ avec :

$$\sigma(I)/I = \left[I_M + \tau^2(F_1+F_2) \right]^{1/2} / \left[I_M - \tau(F_1+F_2) \right],$$

où τ est le rapport du temps de comptage de la réflexion (I_M) sur le temps de comptage du fond continu (F_1+F_2), le facteur k dépendant du seuil de probabilité auquel on se place.

4 - Test de Centrosymétrie

La présence ou l'absence d'un centre de symétrie a été mise en évidence à l'aide du test de Ramachandran (CoMo_2S_4 et FeMo_2S_4) (3) ou du test portant sur les facteurs de structure normalisés (4).

5 - Résolution et Affinement des Structures

Les structures cristallines ont été résolues par interprétation de la fonction de Patterson selon la méthode de l'atome lourd.

Les facteurs de diffusion ont été calculés d'après la relation de Pépinsky (5) modifiée par Forsyth et Wells (6).

$$f_{ej} = A \exp(-a \sin^2 \theta / \lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta / \lambda^2) + C,$$

où les constantes A , B , C , a , b sont tabulées par Moore (7).

Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées ; les coefficients $\Delta F'$ et $\Delta F''$ sont extraits de "International Tables for X Ray Crystallography" (8).

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme SFSL-5 (9). Les schémas de pondération de Hugues (10) ou d'Ibers (11), (12) ont été utilisés.

Dans certains cas nous avons été amenés à faire des corrections d'extinction secondaire selon la méthode de Allen C. Larson (13).

Pour toutes les structures que nous avons déterminées, nous donnons les valeurs R et RH suivant :

$$R = \sum (|F_o| - Z'_K |F_c|) / \sum Z'_K |F_o|$$

et

$$R_H = \left[\sum \omega (Z'_K |F_o| - |F_c|)^2 / \sum \omega (|F_o| Z'_K)^2 \right]^{1/2},$$

avec :

- F_o et F_c facteurs de structure observés et calculés,

- Z'_K constante d'échelle $(Z'_K = \frac{\sum |F_c|}{\sum |F_o|})$,

- ω facteur de pondération.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) L. RABARDEL, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, Brevet CNRS (1965).
- (2) "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. II,
P. 302, Kynoch Press, Brimingham, England (1967).
- (3) G.N. RAMACHANDRAN et R. SRINIVISAN, Acta Cryst. 12, 410 (1959).
- (4) L. KARLE et I.L. KARLE, Acta Cryst., ser B, 21, 849 (1966).
- (5) V. VAND, P.F. EILAND et R. PEPINSKY, Acta Cryst. 10, 303 (1957).
- (6) J.B. FORSYTH et M. WELLS, Acta Cryst. 12, 412 (1959).
- (7) F.H. MOORE, Acta Cryst. 16, 1169 (1963).
- (8) "International Tables for X-Ray Crystallography", Vol. III,
P. 215, Kynoch Press, Birmingham, England (1967).
- (9) C.T. PREWITT, "Fortran IV Full Matrix Crystallographic Least
Squares Programm", SFLS-5 (1966).
- (10) E.W. HUGUES, J. Am. Chem. Soc., 63, 1737-1752 (1941).
- (11) D.F. GRANT, R.C.G. KILLEAN et J.L. LAWRENCE, Acta Cryst. 25, 374
(1969).
- (12) R.C.G. KILLEAN et J.L. LAWRENCE, Acta Cryst. 25, 1750 (1969).
- (13) A.C. LARSON, Acta Cryst. 23, 664 (1967).

- CHAPITRE II -

ETUDE STRUCTURALE DE THIOMOLYBDITES D'ELEMENTS DE TRANSITION

I. - PREPARATION DES MONOCRISTAUX

Les deux thiocomposés FeMo_2S_4 et CoMo_2S_4 ont été préparés, soit à partir des éléments : métal de transition, molybdène et soufre, soit à partir du métal de transition et de la molybdénite (1). Le mélange, préalablement pastillé, est chauffé vers 1100°C sous vide en tube scellé de silice. Les monocristaux sont obtenus directement dans la préparation.

II. - DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES

Elles sont résumées dans le tableau II.

TABLEAU II^x

Données Cristallographiques	CoMo ₂ S ₄	FeMo ₂ S ₄
Système	Monoclinique	Monoclinique
Groupe spatial	Cc	Cc
Paramètres cristallins	a = 11.781(4) Å b = 6.539(4) c = 13.008(5) β = 114.37°(2)	a = 11.793(4) Å b = 6.548(5) c = 12.680(4) β = 115.52°(2)
Densité observée	5.55	5.66
Densité calculée	5.69	5.46
Valeur de μR	0.64	0.60
Nb de motifs par maille	8	8
Nb de réflexions mesurées	1390	—
Nb de réflexions conservées	941(k = 1)	—
Nb de réflexions indépendantes	376	843
Nb de paramètres affinés	64	68
Valeur finale du facteur R	0.057	0.055
Valeur finale du facteur RH	0.062	0.055

^x Les écarts-types sur les paramètres sont indiqués entre parenthèses.

Alors que les enregistrements photographiques de FeMo_2S_4 étaient en cours, Anzenhofer (2) publiait une courte note relative à la structure de CoMo_2S_4 , les principales caractéristiques cristallographiques étant les suivantes :

Système : Monoclinique

Groupe spatial : C 2/m

a = 13.091 Å

b = 3.277 Å

c = 5.897 Å

$\beta = 118.91^\circ$

Nb de motifs par maille : 2

Ces résultats étaient différents de ceux que nous avons obtenus pour CoMo_2S_4 et malgré de nombreuses tentatives, il a été impossible de préparer cette variété décrite par Anzenhofer.

Ceci nous a conduit à poursuivre l'étude de FeMo_2S_4 et à entreprendre parallèlement celle de CoMo_2S_4 .

Notons qu'il est toutefois possible de relier paramétriquement la variété déterminée par Anzenhofer et celle que nous décrivons à l'aide de la matrice de changement d'axes :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \\ \bar{1} & 0 & \bar{2} \end{bmatrix}$$

TABLEAU III

PARAMETRES ATOMIQUES (CoMo₂S₄) *

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Mo(1)	0.7373 (3)	0.6030 (7)	0.2053 (3)	7 (3)	32 (8)	12 (3)	-1 (3)	8 (2)	2 (4)	0.45
Mo(2)	0.4350 (3)	0.8970 (7)	0.1930 (3)	-	-	-	-	-	-	-
Mo(3)	0.4296 (3)	0.3534 (7)	0.1916 (3)	8 (3)	37 (9)	13 (2)	-3 (4)	7 (2)	1 (4)	0.52
Mo(4)	0.7470 (3)	0.1470 (7)	0.2080 (3)	-	-	-	-	-	-	-
Co(1)	0.5940 (4)	0.1246 (19)	-0.0483 (4)	20 (5)	60 (10)	20 (4)	5 (4)	6 (3)	1 (4)	1.03
Co(2)	0.5790 (4)	0.3810 (19)	0.4490 (4)	-	-	-	-	-	-	-
S(1)	0.2970 (7)	0.1230 (21)	0.0498 (7)	9 (6)	56 (15)	16 (6)	2 (14)	15 (5)	-1 (16)	0.67
S(2)	0.3720 (7)	0.8840 (21)	0.3520 (7)	-	-	-	-	-	-	-
S(3)	0.5924 (7)	0.6285 (21)	0.3063 (7)	11 (8)	32 (14)	17 (6)	3 (11)	6 (5)	-1 (16)	0.65
S(4)	0.5820 (7)	0.8880 (21)	0.0900 (7)	-	-	-	-	-	-	-
S(5)	0.6034 (7)	0.1380 (21)	0.3180 (7)	8 (8)	39 (16)	20 (6)	5 (13)	8 (6)	-1 (16)	0.68
S(6)	0.5590 (7)	0.3780 (21)	0.0860 (7)	-	-	-	-	-	-	-
S(7)	0.3153 (7)	0.6262 (22)	0.0547 (6)	14 (8)	48 (15)	13 (6)	-5 (12)	2 (6)	-2 (16)	0.68
S(8)	0.3560 (7)	0.3700 (22)	0.3330 (6)	-	-	-	-	-	-	-

*

Les écarts-types sur les différents paramètres sont indiqués entre parenthèses. Les facteurs de température sont de

la forme : exp. $[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{33}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] \times 10^4$. Les coefficients B_{eq} sont les facteursde température isotropes équivalents ($\text{\AA}^2$) calculés à partir des β_{ij} .

TABLEAU IV

PARAMETRES ATOMIQUES (FeMo_2S_4)

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Mo(1)	0.7367 (3)	0.603 (4)	0.2038 (2)	6 (1)	60 (70)	6 (1)	-3 (5)	2 (1)	1 (4)	0.56
Mo(2)	0.4350 (3)	0.897 (4)	0.1930 (2)	-	-	-	-	-	-	-
Mo(3)	0.4305 (3)	0.360 (4)	0.1926 (2)	6 (1)	80 (60)	6 (1)	-5 (6)	3 (1)	-1 (5)	0.65
Mo(4)	0.7475 (3)	0.151 (4)	0.2076 (2)	-	-	-	-	-	-	-
Fe(1)	0.5958 (6)	0.134 (6)	-0.0504 (3)	17 (2)	140 (60)	13 (1)	-8 (12)	5 (1)	-4 (5)	1.30
Fe(2)	0.5787 (6)	0.375 (6)	0.4472 (3)	-	-	-	-	-	-	-
S(1)	0.3034 (6)	0.125 (8)	0.0548 (5)	15 (3)	80 (60)	10 (2)	-12 (17)	5 (2)	-4 (16)	0.85
S(2)	0.3726 (6)	0.892 (8)	0.3464 (5)	-	-	-	-	-	-	-
S(3)	0.5910 (6)	0.634 (11)	0.3050 (5)	15 (2)	70 (60)	12 (2)	12 (15)	8 (2)	5 (15)	0.82
S(4)	0.5833 (6)	0.874 (11)	0.0951 (5)	-	-	-	-	-	-	-
S(5)	0.6016 (6)	0.146 (10)	0.3113 (5)	11 (3)	20 (80)	12 (2)	-3 (16)	6 (2)	-3 (12)	0.50
S(6)	0.5715 (6)	0.363 (10)	0.0864 (5)	-	-	-	-	-	-	-
S(7)	0.3201 (6)	0.630 (8)	0.0650 (5)	17 (3)	70 (70)	14 (2)	-1 (17)	8 (2)	-2 (13)	0.87
S(8)	0.3534 (6)	0.380 (8)	0.3360 (5)	-	-	-	-	-	-	-

Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique de CoMo_2S_4 sont indiqués dans le tableau III, ceux relatifs à FeMo_2S_4 dans le tableau IV.

III.- DESCRIPTION DES STRUCTURES

Les structures de CoMo_2S_4 et FeMo_2S_4 étant identiques et les distances inter-atomiques sensiblement les mêmes, nous ne décrivons que la structure de CoMo_2S_4 .

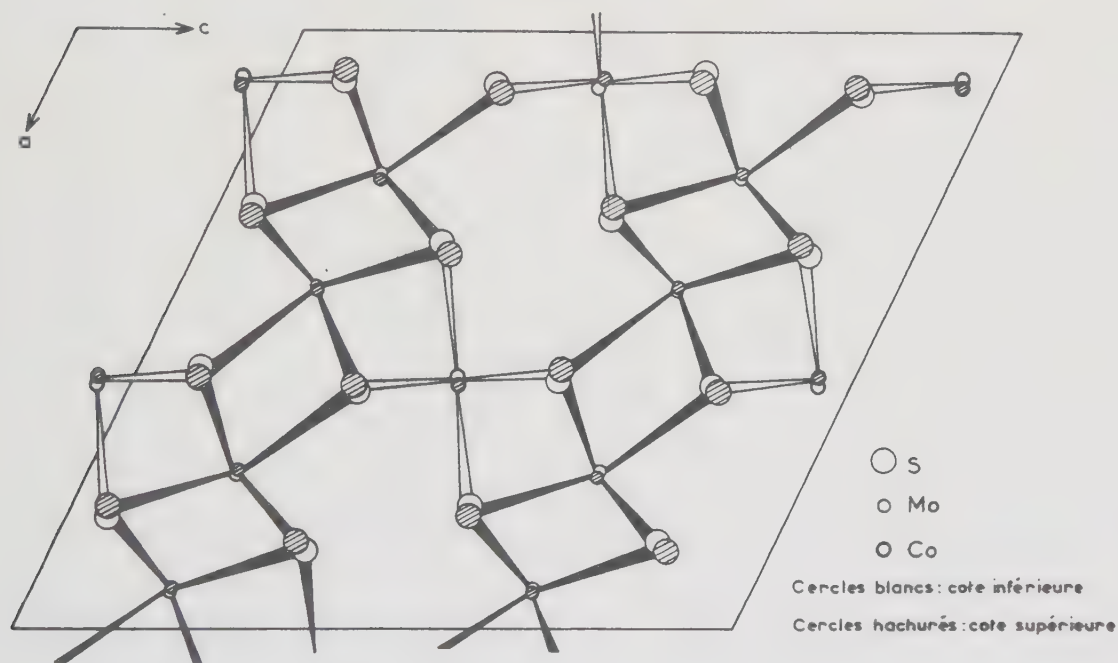


Figure 1 - CoMo_2S_4 : projection de la structure suivant $[100]$.

Les principales distances inter-atomiques et angles de valence sont indiqués dans les tableaux V et VI, les équations des différents plans moyens dans le tableau VII.

1 - Disposition des atomes de molybdène

Les atomes de molybdène se disposent suivant des chaînes en

TABLEAU V

DISTANCES ET ANGLES

Mo(4 ^I) - Mo(2 ^{II})	2.82 ₇	°	Mo(4 ^I) - Mo(2 ^{III}) - Mo(3 ^{II})	124.3 ₃	°
Mo(4 ^I) - Mo(1 ^I)	2.98 ₈		Mo(4 ^I) - Mo(1 ^I) - Mo(3 ^{II})	123.0 ₆	
Mo(2 ^{II}) - Mo(1 ^I)	2.75 ₆		Mo(1 ^I) - Mo(4 ^I) - Mo(2 ^{II})	56.4 ₃	
Mo(2 ^{II}) - Mo(3 ^{II})	2.98 ₉		Mo(1 ^I) - Mo(3 ^{III}) - Mo(2 ^{II})	56.1 ₂	
Mo(1 ^I) - Mo(3 ^{II})	2.86 ₄		Mo(4 ^I) - Mo(2 ^{III}) - Mo(1 ^I)	64.6 ₉	
Mo(1 ^I) - Mo'(4 ^I)	3.56 ₄		Mo(2 ^{III}) - Mo(1 ^I) - Mo(3 ^{III})	64.4 ₄	
Mo(3 ^{II}) - Mo'(4 ^I)	2.96 ₀		Mo(1 ^I) - Mo(3 ^{II}) - Mo'(4 ^I)	75.4 ₃	
Mo(3 ^{II}) - Mo'(2 ^{II})	3.56 ₀		Mo(3 ^{III}) - Mo'(4 ^I) - Mo'(2 ^{II})	75.8 ₅	
Co(2 ^I) - Co(1 ^{III})	3.24 ₂		Co(2 ^I) - Co(1 ^{III}) - Co'(2 ^I)	174.2 ₃	
Co(1 ^{III}) - Co'(2 ^I)	3.31 ₅				

Désignation des atomes

- Le premier chiffre suivant le symbole chimique indique le type de l'atome indépendant de même espèce ;
- le chiffre romain indique l'équivalent symétrique obtenu par l'opération de symétrie correspondante du groupe Cc, le code étant le suivant :

I : x, y, z
 II : $1/2+x, 1/2+y, z$
 III : $x, \bar{y}, 1/2+z$
 IV : $1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$;

- Le signe (') représente une translation de la position de (010) et le signe (") une translation de (0 $\bar{1}$ 0)

TABLEAU VI

DISTANCES DANS LES OCTAEDRES (Å) *

	Liaisons M-S		Liaisons S-S	
Octaèdre Mo(1 ^{II})-S	Mo(1 ^{II}) - S''(2 ^I)	2.34 ₄	S(3 ^{II}) - S''(6 ^{II})	3.14 ₇
	Mo(1 ^{II}) - S(4 ^{II})	2.58 ₂	S(1 ^I) - S''(2 ^I)	3.87 ₂
Octaèdre Mo(2 ^I)-S	Mo(2 ^I) - S'(1 ^I)	2.36 ₄	S(4 ^I) - S(3 ^I)	3.18 ₄
	Mo(2 ^I) - S(4 ^I)	2.58 ₂	S(2 ^I) - S(7 ^I)	3.91 ₆
Octaèdre Mo(3 ^I)-S	Mo(3 ^I) - S(8 ^I)	2.30 ₇	S(6 ^I) - S(3 ^I)	3.14 ₇
	Mo(3 ^I) - S(3 ^I)	2.57 ₇	S(8 ^I) - S(7 ^I)	3.74 ₇
Octaèdre Mo(4 ^{II})-S	Mo(4 ^{II}) - S(2 ^I)	2.36 ₆	S(5 ^{II}) - S(6 ^{II})	3.20 ₃
	Mo(4 ^{II}) - S(5 ^{II})	2.61 ₈	S(7 ^I) - S(2 ^I)	3.91 ₆
Octaèdre Co(1 ^{III})-S	Co(1 ^{III}) - S(7 ^{IV})	2.36 ₂	S'(4 ^{III}) - S(6 ^{III})	3.21 ₂
	Co(1 ^{III}) - S(6 ^{III})	2.48 ₄	S(3 ^I) - S(6 ^{III})	3.67 ₄
Octaèdre Co(2 ^I)-S	Co(2 ^I) - S(1 ^{IV})	2.32 ₆	S(5 ^I) - S(3 ^I)	3.21 ₅
	Co(2 ^I) - S(4 ^{III})	2.49 ₉	S(6 ^{III}) - S(3 ^I)	3.67 ₄

* Dans ce tableau ne figurent que les longueurs minimales et maximales des liaisons Mo-S (ou Co-S) et S-S dans chaque octaèdre.

TABEAU VII
PLANS MOYENS

Atomes constituant le plan	Equation du plan	Distances des atomes au plan (Å)
$\text{Mo}(1^{\text{I}}) - \text{Mo}(2^{\text{II}}) - \text{Mo}(3^{\text{II}}) - \text{Mo}(4^{\text{I}})$ (dans le quadrilatère (Mo_4))	$+ 0.064x + 0.009y + 0.998z - 2.870 = 0$	$\text{Mo}(1^{\text{I}}) : -0.004 \quad \text{Mo}(3^{\text{II}}) : 0.004$ $\text{Mo}(2^{\text{II}}) : -0.004 \quad \text{Mo}(4^{\text{I}}) : 0.004$
$\text{S}(1^{\text{I}}) - \text{S}(1^{\text{II}}) - \text{S}(4^{\text{I}}) - \text{S}(4^{\text{II}})$ $\text{S}(6^{\text{I}}) - \text{S}(6^{\text{II}}) - \text{S}(7^{\text{I}}) - \text{S}(7^{\text{II}})$ (Plan moyen A)	$+ 0.022x - 0.043y + 0.999z - 0.767 = 0$	$\text{S}(1^{\text{I}}) : -0.160 \quad \text{S}(6^{\text{I}}) : 0.249$ $\text{S}(1^{\text{II}}) : -0.169 \quad \text{S}(6^{\text{II}}) : -0.024$ $\text{S}(4^{\text{I}}) : 0.154 \quad \text{S}(7^{\text{I}}) : -0.242$ $\text{S}(4^{\text{II}}) : 0.163 \quad \text{S}(7^{\text{II}}) : 0.032$
$\text{S}(2^{\text{I}}) - \text{S}(2^{\text{II}}) - \text{S}(3^{\text{I}}) - \text{S}(3^{\text{II}})$ $\text{S}(5^{\text{I}}) - \text{S}(5^{\text{II}}) - \text{S}(8^{\text{I}}) - \text{S}(8^{\text{II}})$ (Plan moyen B)	$+ 0.020x + 0.036y - 0.999z + 3.546 = 0$	$\text{S}(2^{\text{I}}) : -0.222 \quad \text{S}(5^{\text{I}}) : 0.050$ $\text{S}(2^{\text{II}}) : -0.221 \quad \text{S}(5^{\text{II}}) : 0.049$ $\text{S}(3^{\text{I}}) : 0.298 \quad \text{S}(8^{\text{I}}) : -0.127$ $\text{S}(3^{\text{II}}) : 0.062 \quad \text{S}(8^{\text{II}}) : 0.109$

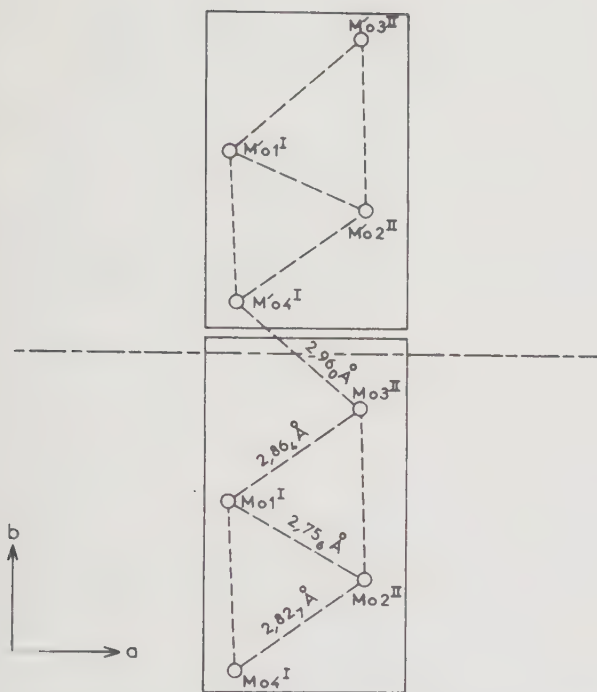


Fig. 2 - Projection d'une chaîne Mo-Mc sur le plan (001).

zig-zag se développant parallèlement à l'axe b (fig. 2), quatre chaînes de ce type existant dans la maille élémentaire. Cette disposition peut être aussi décrite comme la juxtaposition de groupements Mo_4 sensiblement plans (tableau VII), reliés entre eux par des liaisons molybdène-molybdène de $2,96 \text{ \AA}$. Dans ces groupements, les liaisons molybdène-molybdène sont de $2,82_7$, $2,75_6$ et $2,86_4 \text{ \AA}$ (tableau V).

2 - Environnement des atomes de molybdène

Chaque atome de molybdène est entouré par six atomes de soufre formant un octaèdre déformé. Dans ces octaèdres, qui se développent parallèlement aux axes a et b par mise en commun d'une arête (fig. 3), les liaisons Mo-S varient entre $2,31$ et $2,62 \text{ \AA}$ et les liaisons S-S entre $3,15$ et $3,92 \text{ \AA}$ (tableau VI).

3 - Environnement des atomes de cobalt

L'environnement de l'atome de cobalt est identique à celui du molybdène, la déformation de l'octaèdre étant cependant moins importante ;

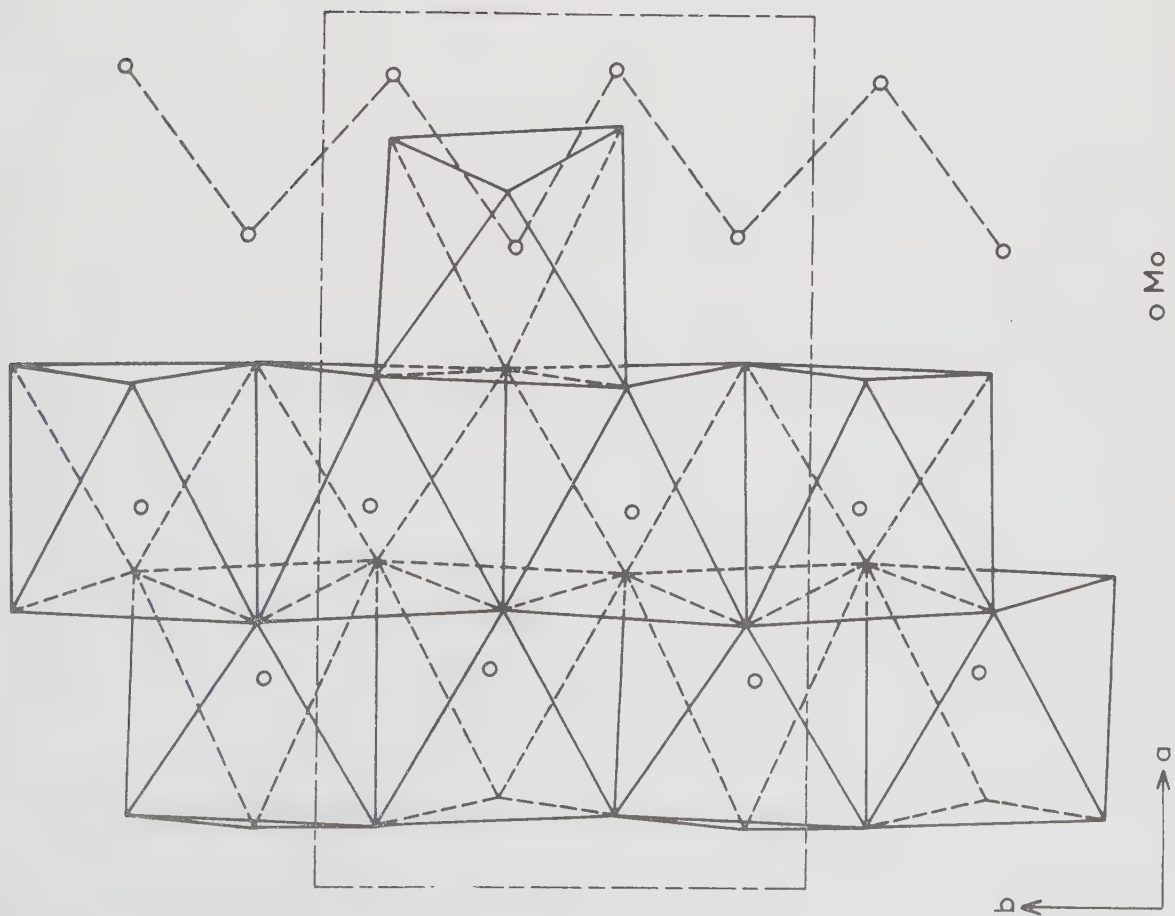


Fig. 3 - Projection de deux chaînes d'octaèdres (MoO_6) sur le plan (001).

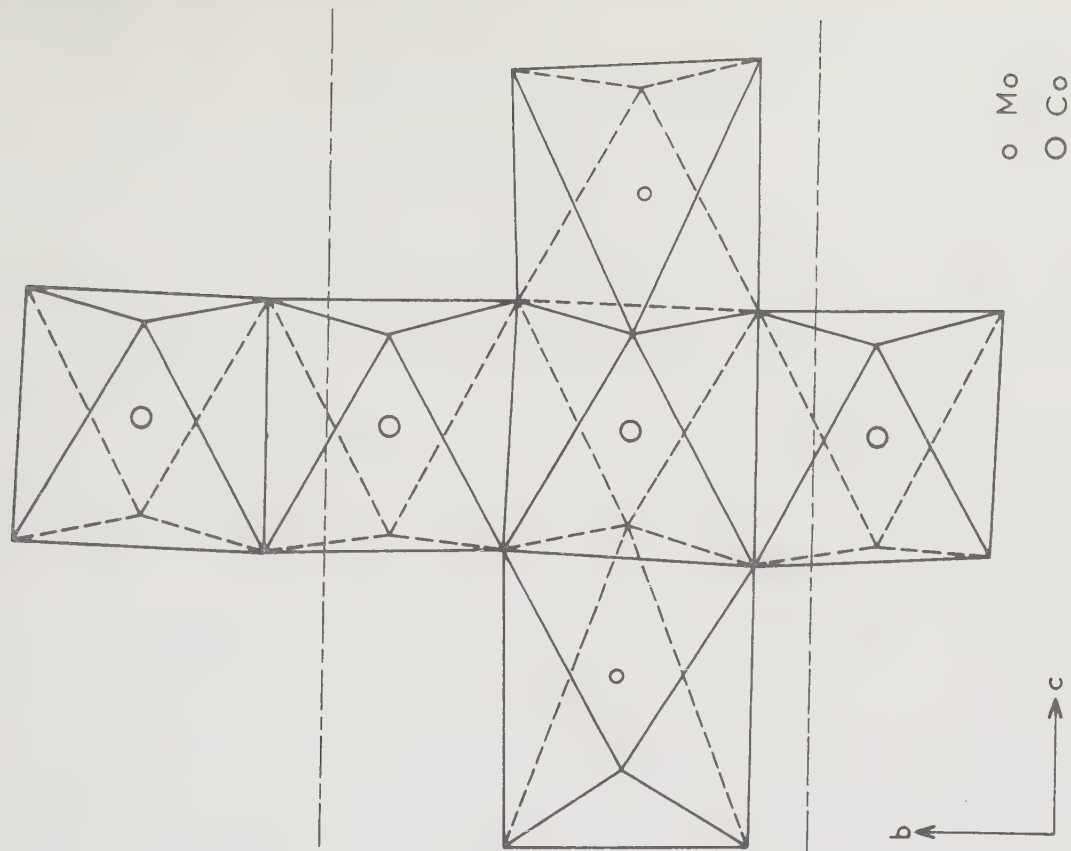


Fig. 4 - Projection d'une chaîne d'octaèdres (CoO_6) sur le plan (100).

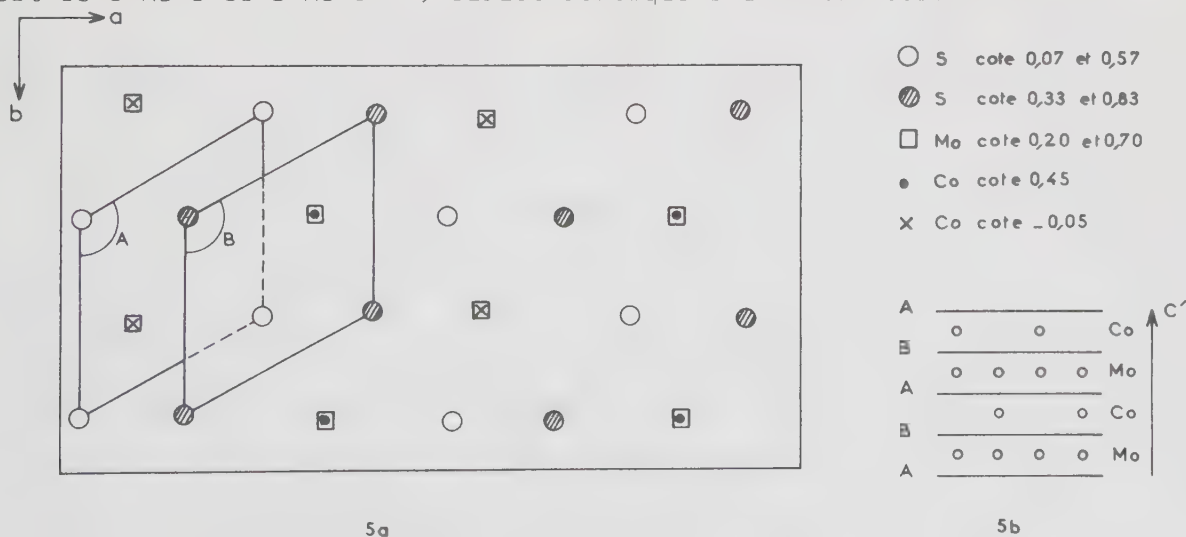
les liaisons Co-S varient entre 2,33 et 2,50 Å et les liaisons S-S entre 3,21 et 3,67 Å (tableau VI). Des chaînes d'octaèdres (CoS_6) se développent parallèlement à l'axe b par mise en commun d'une arête (fig. 4).

Chaque octaèdre (CoS_6) sert de liaison entre deux chaînes d'octaèdres (MoS_6) par mise en commun de deux faces.

IV. - DISCUSSION

La structure de CoMo_2S_4 , ou de FeMo_2S_4 , peut être décrite comme la juxtaposition de chaînes d'octaèdres (MoS_6) et (CoS_6) se développant parallèlement aux axes a et b, les chaînes d'octaèdres (CoS_6) reliant deux groupes de chaînes (MoS_6) par mise en commun de deux faces (cf. III-3).

Toutefois, l'examen de la figure 1 fait apparaître, parallèlement au plan (a, b), une succession de plans atomiques dont la séquence est Co-S-Mo-S-Co-S-Mo-S..., caractéristique d'une structure en couche.



La figure 5a représente la projection, suivant l'axe perpendiculaire au plan (a, b), de la structure idéalisée de CoMo_2S_4 . Il y apparaît

nettement, au niveau des atomes de soufre, l'alternance de plans de type hexagonal compact A-B-A-B. La totalité des sites octaédriques entre les plans A et B est occupée par les atomes de molybdène alors que la moitié seulement des sites octaédriques entre les plans B et A est occupée par les atomes de cobalt (fig. 5b).

Ainsi la structure de CoMo_2S_4 dérive directement de celle de NiAs , CoMo_2S_4 s'écrivant en fait sous la forme M_3OX_4 . CoMo_2S_4 pouvant se préparer directement à partir de la molybdénite MoS_2 et du cobalt, il était également intéressant de rechercher s'il existait une dérivation structurale entre MoS_2 et CoMo_2S_4 .

La molybdénite MoS_2 est caractérisée par l'empilement A-A-B-B des atomes de soufre, les atomes de molybdène se situant dans les sites prismatiques. Il est aisé de montrer que l'on passe de l'empilement A-A-B-B à l'empilement A-B-A-B en translatant chaque plan anionique d'ordre n d'un vecteur de translation T tel que $T = n(-1/3 a' + 2/3 b')$ a' et b' définissant les vecteurs de base du réseau hexagonal. L'insertion du cobalt (ou du fer) provoque ce glissement dans la structure MoS_2 , créant les sites octaédriques qu'il peut ainsi occuper.

En conclusion, il faut noter que la structure de cette variété de CoMo_2S_4 ne diffère pas sensiblement de celle déterminée par Anzenhofer ; elle constitue, en fait, une surstructure de la précédente. Il apparaît, en effet, dans les positions atomiques que nous avons indiquées (en tenant compte des équivalentes symétriques), deux pseudo-translations voisines de $\frac{a}{2}$ et $\frac{b}{2}$. La périodicité de la variété décrite par Anzenhofer (pour laquelle d'après la matrice indiquée précédemment, les paramètres correspondant à $|a|$ et $|b|$ sont moitié des nôtres) n'est

donc plus entièrement respectée dans ces deux directions. Ceci explique l'apparition sur les clichés de cristal tournant suivant $[100]$ et $[010]$ de strates de faible intensité pour h et k impairs respectivement, nécessitant le doublement des paramètres a et b.

La conséquence essentielle de cette surstructure est, que dans notre cas, la disposition des atomes de molybdène dans les chaînes n'est pas régulière, les distances Mo-Mo étant de $2,82_7$, $2,75_6$, $2,86_4$ et $2,96_0$ Å au lieu de $2,84_6$ Å. Cette disposition fait apparaître des groupements plans (Mo_4) reliés entre eux par des liaisons Mo-Mo de $2,96_0$ Å.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) R. CHEVREL, M. SERGENT et J. PRIGENT, C.R.Acad. Sci., Ser. C,
267, 1135-1136 (1968).
- (2) K. ANZENHOFER et J.J. De BOER, Acta Cryst., B. 25, 1419-1420 (1969).

- CHAPITRE III -

ETUDE STRUCTURALE DE PHASES

SELENIEES ET SULFUREES TERNAIRES DU MOLYBDENE

Dans ce chapitre, nous décrirons tout d'abord la structure de Mo_3Se_4 qui (cf. Introduction) semble constituer le type structural des combinaisons sélénées et sulfurées du molybdène de type $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ et $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$; nous étudierons ensuite ces combinaisons ternaires.

Rappelons que ces descriptions sont celles qui ont déjà fait l'objet de différentes publications et que, dans le dernier chapitre, nous reviendrons sur la présentation d'un modèle plus simple.

I. - STRUCTURE CRISTALLINE DE Mo_3Se_4

1 - Préparation

Mo_3Se_4 a été préparé pour la première fois par Opalovski et

Fedorov, soit par dégradation sous vide de MoSe_2 entre 1180°C et 1240°C (1), soit à partir des dihalogénures de sélénium et du molybdène métallique à 850°C sous vide (2). Ces deux méthodes de préparation conduisent à un produit noir, pulvérulent, ayant un domaine d'existence compris entre $\text{Mo}_3\text{Se}_{3,81}$ et $\text{Mo}_3\text{Se}_{4,2}$. L'indexation du diagramme de poudre par ces auteurs (3) a été faite sur la base d'un système monoclinique de paramètres :

$$a = 4,61 \text{ \AA}, b = 4,77 \text{ \AA}, c = 6,62 \text{ \AA}, \beta = 93^\circ 09'.$$

Ces résultats ont été admis par De Jonge (4).

Nous avons préparé des monocristaux de Mo_3Se_4 par synthèse directe des éléments. Les quantités stoechiométriques de molybdène et de sélénium sont comprimées sous vide ; la pastille ainsi obtenue est chauffée à 1100°C sous vide en tube scellé de silice. Les monocristaux sont obtenus par recuit à 1200°C pendant 5 jours.

2 - Données cristallographiques

Elles sont indiquées dans le tableau VIII.

Notons que le passage du système monoclinique, signalé par Bakakine, au système rhomboédrique est donné par la matrice changement d'axes (5) :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Les paramètres atomiques finaux sont groupés dans le tableau IX.

TABLEAU VIII

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	Mo ₃ Se ₄	Ni _{0,33} Mo ₃ Se ₄	Pb _{0,50} Mo ₃ Se ₄
Système			
Groupe spatial	RHOMBOEDRIQUE R $\bar{3}$	TRICLINIQUE P $\bar{1}$	RHOMBOEDRIQUE R $\bar{3}$
Paramètres cristallins	a = 6.658(6) Å α = 91.58°(8)	a = 6.727(9) Å α = 90.61°(10) b = 6.582(11) β = 92.17°(10) c = 6.751(6) γ = 90.98(12)	a = 6.810(2) Å α = 89.23°(4)
Densité observée	6.71	7.18	7.42
Densité calculée	6.70	7.32	7.44
Valeur de μR	10.2	4.2	2.60
Nb de motifs par maille	2	2	2
Nb de réflexions mesurées	1740	910	4474
Nb de réflexions conservées	1525(k = 1)	822(k = 1)	3965(k = 2)
Nb de réflexions indépendantes	537	822	813
Nb de paramètres affinés	23	73	25
Valeur finale du facteur R	0.045	0.093	0.049
Valeur finale du facteur RH	0.053	0.112	0.050

TABLEAU IX

PARAMETRES ATOMIQUES (Mo_3Se_4 et $\text{Pb}_{0,50}\text{Mo}_3\text{Se}_4$)^{*}

Mo_3Se_4	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{eq}
Mo(1)	0.22304(10)	0.41298(10)	0.54608(10)	275(18)	365(17)	345(18)	-8(9)	-17(9)	-39(9)	0.62
Se(1)	0.37917(13)	0.12741(13)	0.74470(13)	535(21)	319(21)	421(20)	-13(12)	30(12)	10(11)	0.71
Se(2)	0.21373(13)	0.21373(13)	0.21373(13)	473(15)	473(15)	473(15)	-87(11)	-87(11)	-87(11)	0.82
$\text{Pb}_{0,50}\text{Mo}_3\text{Se}_4$	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{eq}
Mo(1)	0.23642(14)	0.42064(14)	0.56098(14)	255(18)	257(18)	267(17)	-24(13)	-9(12)	-12(13)	0.48
Se(1)	0.38189(17)	0.12015(16)	0.74816(17)	457(22)	306(20)	401(21)	-40(15)	46(16)	20(15)	0.72
Se(2)	0.24223(16)	0.24223(16)	0.24223(16)	509(17)	509(17)	509(17)	-105(16)	-105(16)	-105(16)	0.94
Pb(1)	0.0	0.0	0.0	1063(15)	1063(15)	1063(15)	-282(12)	-282(12)	-282(12)	1.96

^{*}Les β_{ij} sont multipliés par 10^5 .

3 - Description et discussion de la structure

a) Le motif Mo_6Se_8

L'arrangement tridimensionnel peut être décrit, en première approximation, à partir d'un empilement de motifs Mo_6Se_8 .

Six atomes de molybdène forment un "cluster" Mo_6 octaédrique déformé, de symétrie parfaite D_{3d} , les longueurs des liaisons étant de deux types ($2,68_4$ et $2,83_6$ Å) et les angles entre arêtes du polyèdre Mo_6 de trois types (60 , $61,7_6$ et $56,4_8^\circ$) (tableau X).

Les huit atomes de sélénium sont disposés selon un cube déformé, de symétrie parfaite D_{3d} , les longueurs sélénium-sélénium étant

de deux types ($3,49_7$ et $3,73_8$ Å) et les angles entre arêtes du polyèdre de trois types ($94,3_8$, $86,6_8$ et $89,3_4^\circ$) (tableau X).

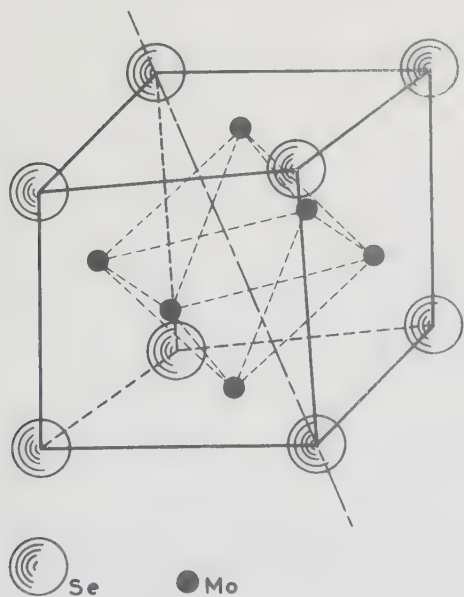


Figure 6 - Motif Mo_6Se_8 .

L'ensemble du motif Mo_6Se_8 peut être décrit, en première approximation, comme un cube déformé de sélénium, les atomes de molybdène occupant sensiblement les milieux des faces du cube (fig. 6). Il faut toutefois noter que le calcul des plans

moyens (tableau XI) montre que les atomes de sélénium, constituant une face déformée du cube, ne sont pas situés dans un même plan.

Les distances molybdène-sélénium sont de $2,54_7$, $2,58_7$, $2,57_2$ et $2,54_5$ Å. Bien qu'un test d'équivalence de Student-Fischer ne soit

TABLEAU X

Distances (Å)

	Mo ₃ Se ₄	Pb _{0,5} Mo ₃ Se ₄
Mo1 - Mo2	2.68 ₄	2.69 ₇
Mo1 - Mo5	2.83 ₆	2.73 ₄
Mo1 - Mo4 ₁	3.26 ₆	3.49 ₀
Se8 - Se12	3.49 ₇	3.61 ₅
Se14 - Se12	3.73 ₈	3.66 ₈
Se14 - Se12 ₃	3.38 ₀	3.58 ₉
Se12 ₃ - Se8 ₆	3.58 ₁	3.64 ₁
Mo1 - Se8	2.54 ₅	2.57 ₄
Mo1 - Se10	2.58 ₇	2.64 ₅
Mo1 - Se12	2.57 ₂	2.58 ₉
Mo1 - Se14	2.54 ₇	2.50 ₁
Mo1 - Se7 ₁	2.59 ₈	2.72 ₂
Pb - Se14	-	2.89 ₅
Pb - Se12 ₃	-	3.20 ₅

Angles (°)

	Mo ₃ Se ₄	Pb _{0,5} Mo ₃ Se ₄
Mo1 - Mo2 - Mo3	60.0 ₀	60.0 ₀
Mo1 - Mo2 - Mo6	61.7 ₆	60.4 ₄
Mo4 - Mo2 - Mo6	56.4 ₈	59.1 ₁
Se10 - Se14 - Se12	86.6 ₈	90.8 ₆
Se14 - Se12 - Se8	89.3 ₄	88.2 ₇
Se12 - Se8 - Se10	94.3 ₈	92.5 ₉
Se10 ₂ - Se14 - Se12 ₃	102.7 ₈	94.6 ₁
Se14 - Se12 ₃ - Se8 ₆	80.9 ₀	86.2 ₅
Se12 ₃ - Se8 ₆ - Se10 ₂	95.0 ₂	92.8 ₈
Se12 - Se14 - Se12 ₃	138.5 ₄	139.5 ₄
Se8 ₂ - Se10 ₂ - Se8 ₆	140.3 ₀	139.6 ₃
Se14 - Pb - Se10 ₂	-	74.8 ₈
Se10 ₂ - Pb - Se13 ₇	-	108.1 ₂
Se10 ₂ - Pb - Se9 ₄	-	69.2 ₁
Se10 ₂ - Pb - Se12 ₃	-	110.7 ₉

pas strictement positif, nous pouvons valablement considérer pour la longueur de liaison molybdène-sélénium une valeur moyenne de $2,56_2^{\circ} \text{ \AA}$.

b) Assemblage tridimensionnel des motifs Mo_6Se_8

L'assemblage des motifs Mo_6Se_8 est assuré à l'aide de liaisons molybdène-sélénium de deux types : liaison entre un molybdène du premier motif et un sélénium du second et entre un sélénium du premier et un molybdène du second (fig. 7). Ces liaisons, égales entre elles, sont de $2,59_8^{\circ} \text{ \AA}$. Ainsi, en tenant compte des liaisons intra-motifs et inter-

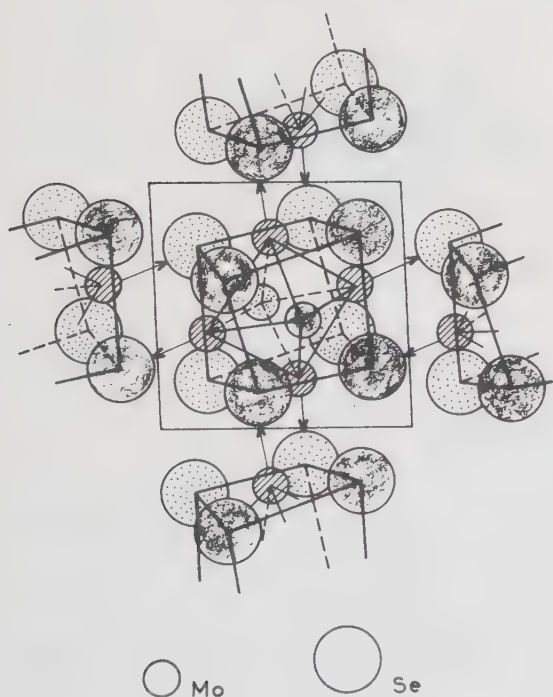


Figure 7 - Liaisons Mo-Se intermotifs.

motifs, chaque atome de molybdène est entouré de cinq sélénium, le polyèdre d'ensemble étant une pyramide tétragonale déformée ; la valeur moyenne de la liaison est de $2,56_9^{\circ} \text{ \AA}$. Au niveau des atomes de sélénium, il convient de distinguer deux cas : les atomes de sélénium en position générale (6f) sont reliés, suivant un tétraèdre très déformé, à quatre atomes de molybdène, la longueur de liaison moyenne étant de $2,57_5^{\circ} \text{ \AA}$ ($2,54_5$,

$2,57_2$, $2,58_7$ et $2,59_8^{\circ} \text{ \AA}$) ; par contre, les atomes de sélénium situés en position particulière (2c) ne sont liés qu'à trois atomes de molybdène, la longueur de liaison étant de $2,54_7^{\circ} \text{ \AA}$.

Décrite de cette manière, la structure de Mo_3Se_4 peut être comparée à celle de MoCl_2 déterminée par Von H. Schafer (6) . Lors de cette étude, cet auteur a mis en évidence, dans MoCl_2 , des groupements " Mo_6Cl_8 ". Dans ce cas, le cluster Mo_6 est un octaèdre parfait (symétrie Oh), avec des distances molybdène-molybdène de $2,61_3 \text{ \AA}$, donc comparables aux valeurs de $2,68_4$ et $2,83_6 \text{ \AA}$ déterminées dans Mo_3Se_4 . L'arrangement tridimensionnel des motifs Mo_6Cl_8 est cependant différent de celui que nous avons vu pour Mo_3Se_4 (fig. 8).

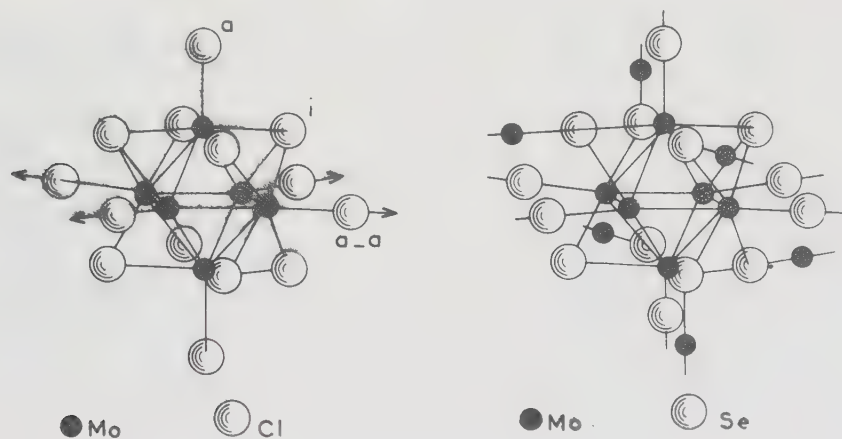


Figure 8 - MoCl_2 - Mo_3Se_4 .

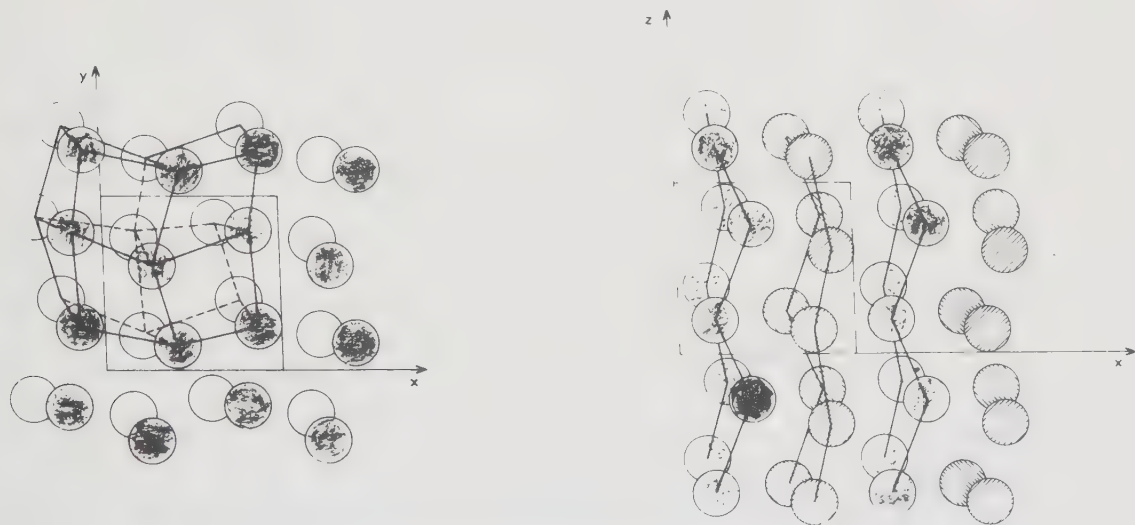
Les groupements Mo_6Cl_8 sont en effet reliés entre eux par l'intermédiaire d'un chlore (noté Cl-a). Il s'ensuit que chaque atome de molybdène est lié à cinq atomes de chlore formant une pyramide tétragonale plate. L'environnement du molybdène est donc le même dans les deux cas.

Cette description de la structure Mo_3Se_4 , à l'aide des motifs Mo_6Se_8 , n'est toutefois pas satisfaisante. Elle est, en effet, axée essentiellement sur les atomes de molybdène, les atomes de sélénium n'y jouant qu'un rôle secondaire. En fait, l'étude des structures de

$\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ et NiMo_3S_4 nous a montré que le réseau des atomes de sélénium joue un rôle primordial.

c) Le réseau de sélénium

La disposition des atomes de sélénium, représentés en projection (fig. 9 et 10), se décrit aisément par comparaison avec la structure du sélénium métallique hexagonal.



Figures 9 et 10 - Réseau de sélénium.

Le sélénium métallique hexagonal cristallise dans le groupe $\text{C}_{3,21}$ et la structure est représentée en projection (fig. 11a).

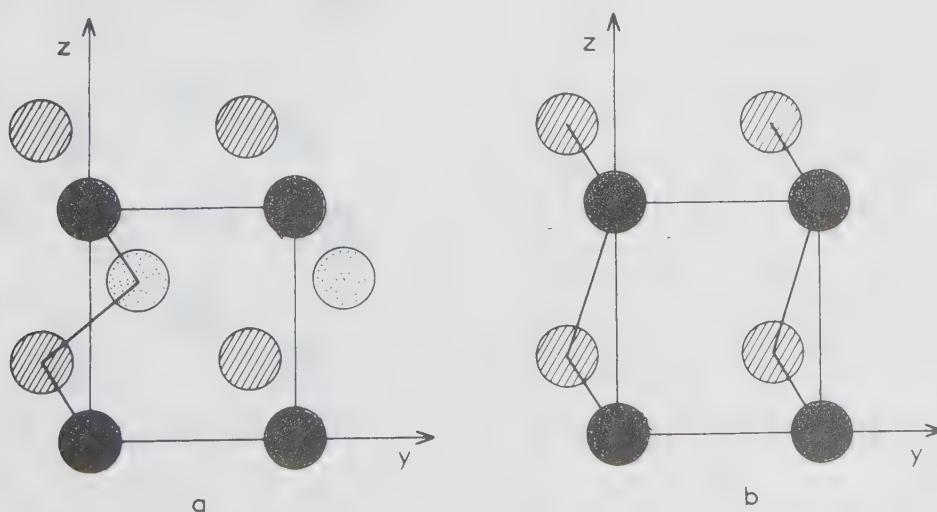


Figure 11 - Structure du sélénium métallique : a, complète, b, un atome sur trois ayant été enlevé.

Les atomes de sélénium forment des chaînes hélicoïdales autour de l'axe c , les distances Se-Se intra-chaînes et inter-chaînes étant respectivement de 2,32 et 3,46 Å. En ne considérant que deux atomes de sélénium sur trois dans la maille élémentaire (fig. 11b), on substitue aux chaînes hélicoïdales des chaînes en zig-zag, dont les axes sont les directions $[100]$, $[010]$ et $[001]$.

Cette existence de chaînes en zig-zag se développant parallèlement aux trois axes cristallographiques a , b , c se retrouve dans Mo_3Se_4 (fig. 10). Il y a bien sûr un réarrangement des atomes, si bien que les distances sélénium-sélénium (intra-chaînes ou inter-chaînes) sont de 3,38, 3,49, 3,58 et 3,73 Å. L'arrangement de ces chaînes provoque la création de tunnels parallèles à l'axe z et centrés, approximativement, sur les positions $x = 1/2$, $y = 1/2$; $x = 0$, $y = 0$; $x = 0$, $y = 1/2$ et $x = 1/2$, $y = 0$ (fig. 9), leur section étant plus ou moins grande. Ces tunnels correspondent en fait à l'association, suivant z , des cubes déformés Se_8 décrits précédemment.

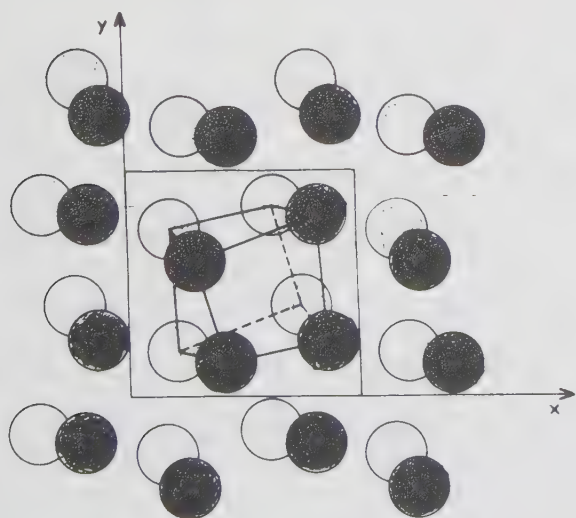


Figure 12 - Mo_3Se_4 : réseau de sélénium.

Le tunnel de plus grande section est celui centré sur $x = 1/2$, $y = 1/2$ (fig. 12). Les atomes de molybdène s'y disposent à l'intérieur, en première approximation, sous forme de clusters Mo_6 . Toutefois, ces groupements Mo_6 ne sont pas isolés puisque, dans les

trois directions cristallographiques, les liaisons molybdène-molybdène intermotifs sont de $3,26 \text{ \AA}$ (fig. 13). Chaque atome de molybdène d'un

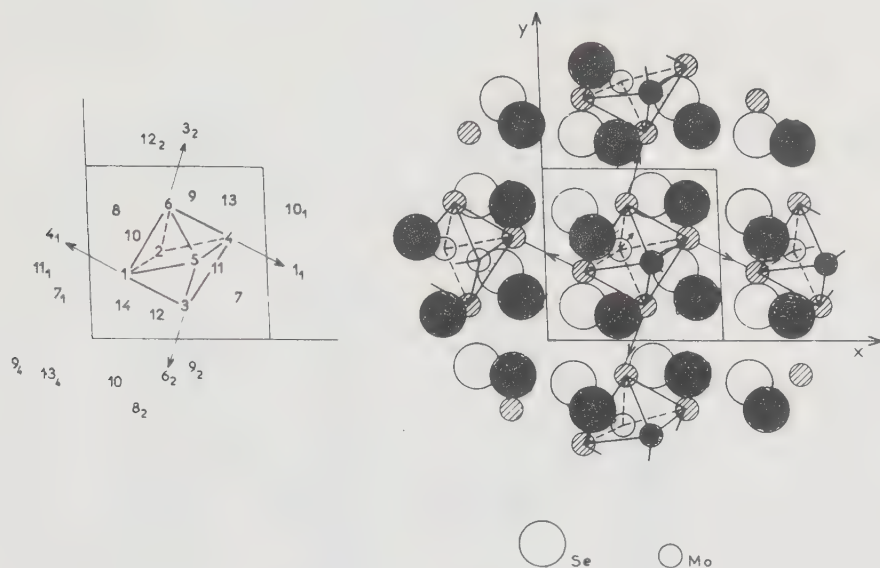


Figure 13 - Mo_3Se_4 : projection complète.

groupement Mo_6 est donc relié à un autre groupement Mo_6 . De ce fait, seul le tunnel parallèle à z , centré sur $x = 0$ et $y = 0$, est totalement inoccupé (fig. 14).

Ainsi Mo_3Se_4 présente un caractère essentiellement métallique, tant au niveau du réseau de molybdène qu'au niveau du réseau de sélénium.

Cette description de la structure permet de comprendre la non stoechiométrie de Mo_3Se_4 que nous avons signalée. L'existence des composés $\text{Mo}_3\text{Se}_{4+x}$ serait due, à notre avis, à la subsistance de chaînes hélicoïdales de sélénium (comme dans le sélénium métallique hexagonal) localisées, vraisemblablement, au niveau des tunnels parallèles à c , centrés sur $x = 0$, $y = 0$; de même l'existence de composés $\text{Mo}_3\text{Se}_{4-x}$, s'écrivant en fait $\text{Mo}_{3+y}\text{Se}_4$, proviendrait de l'introduction de molybdène métal-

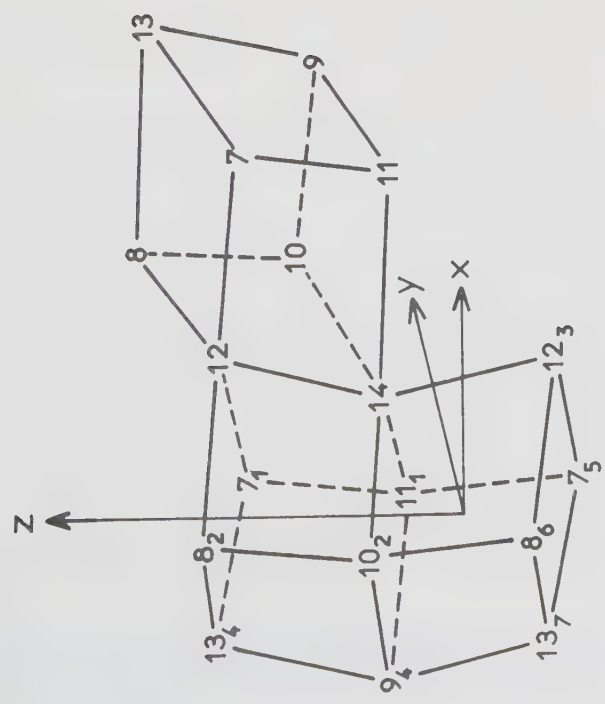
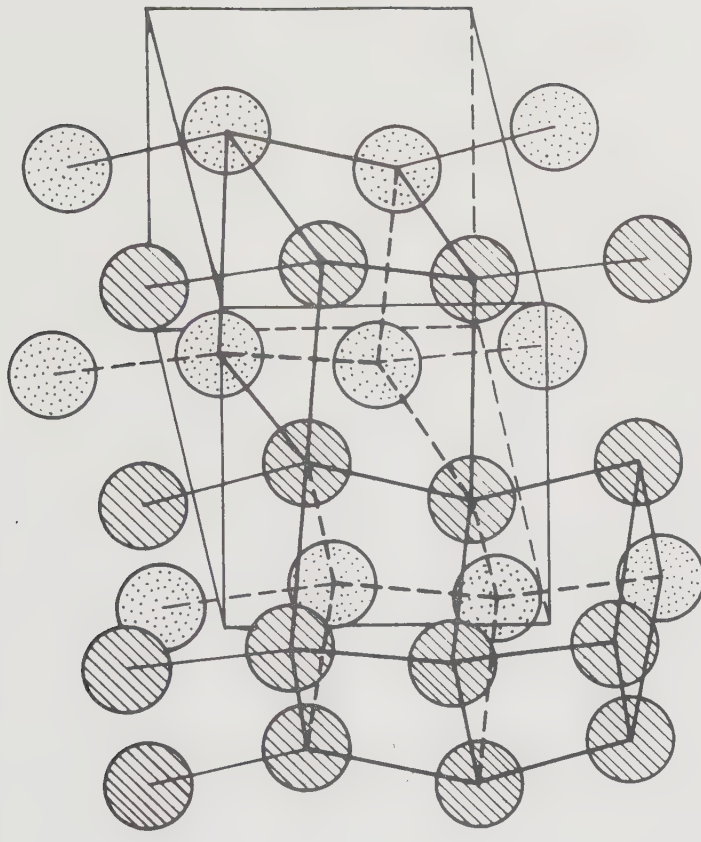


Figure 14 - Réseau de sélénium. Les numéros des atomes correspondent à ceux utilisés dans tous les tableaux de distances et angles.

lique dans les mêmes tunnels, assurant ainsi le lien, par liaison molybdène-molybdène, entre les motifs Mo_6 .

d) Conclusion

Nous pouvons dire, en conclusion, que la structure Mo_3Se_4 est caractérisée par un réseau d'atomes de sélénium à caractère essentiellement métallique, les distances sélénium-sélénium de 3,38, 3,49, 3,58 et 3,73 Å étant tout à fait comparables aux distances de 3,46 Å existant dans le sélénium métallique ; il faut noter à cet égard que les distances de 2,32 Å déterminées dans la variété hexagonale, ou 2,37 Å dans la variété monoclinique, sont beaucoup plus caractéristiques de groupements polyséléniures. Par suite de la formation de canaux, ce réseau constitue un réseau d'accueil conduisant, dans ce cas, au composé Mo_3Se_4 . Mais, ainsi que nous l'avons vu, Mo_3Se_4 constitue encore une structure d'accueil puisque certains canaux du réseau de sélénium restent inoccupés.

II. - STRUCTURES CRISTALLINES DE PHASES SELENIEES TERNAIRES DU MOLYBDENE

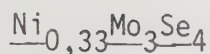
Les phases de type $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ préparées par Sergent et Chevrel (7) se classent en trois groupes suivant la nature de l'élément M :

- les phases de composition définie $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ (M = Zn, Ag, Cd, Sn, Pb) avec $x \approx 0,60$,
- les solutions solides $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ (M = Fe, Mn, Cr, Ti) avec $0,5 < x < 0,7$,
- les solutions solides continues d'insertion $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ (M = Cu,

Co, Ni).

Afin de vérifier le rôle de structure d'accueil de Mo_3Se_4 , en localisant l'élément M, nous avons entrepris la détermination structurale de deux composés de cette série correspondant respectivement au cas où M est un petit et un gros cation.

A - Cas où M est un petit cation : structure cristalline de



1 - Préparation

La solution solide continue $\text{Ni}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$, avec $0 < x < 0,8$ et de symétrie hexagonale, présente une déformation triclinique dans le domaine $0,3 < x < 0,6$.

Le composé $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ a été préparé, soit par synthèse directe des éléments, soit à partir du binaire Mo_3Se_4 et du nickel métallique. Les mélanges, en quantité stoechiométrique, des différents composés sont préparés sous argon puis comprimés sous vide ; la pastille obtenue est chauffée vers 1100°C , pendant quinze heures, en tube scellé de silice. Les monocristaux sont obtenus par recuit à 1100°C pendant quinze heures.

Nous n'avons pu effectuer un dosage précis du cristal étudié par diffraction X. L'ensemble de la préparation correspondrait à la composition $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$, composition confirmée par l'étude structurale du monocristal.

2 - Données cristallographiques

Elles apparaissent dans le tableau VIII.

Après affinement de la structure, le taux d'occupation du nickel étant fixé à 0,33, nous avons effectué le calcul d'une série différence tridimensionnelle ; celle-ci n'a mis en évidence, ni des pics positifs au niveau des positions supposées des atomes de nickel, ni des pics relativement importants ($>1,5 \text{ e}/\text{\AA}^3$) en d'autres points de la maille. Il nous a donc paru illusoire, en l'absence de données analytiques suffisamment précises, d'affiner le taux d'occupation des atomes de nickel en d'autres sites cristallographiques. Nous avons ainsi admis que la formule $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ rendait compte, au mieux, de la composition chimique du monocristal étudié.

Les coordonnées relatives ainsi que les facteurs d'agitation thermique sont indiqués dans le tableau XII.

3 - Description et interprétation de la structure

Nous retrouvons au niveau des atomes de sélénium et de molybdène, l'arrangement tridimensionnel décrit pour Mo_3Se_4 , pratiquement sans déformations.

Le réseau de sélénium, caractérisé par des chaînes en zig-zag, se développant parallèlement aux 3 axes cristallographiques, est conservé, les distances sélénium-sélénium étant de $3,49_6$, $3,51_9$, $3,61_8$, $3,67_4$, $3,75_4$ et $3,78_6 \text{ \AA}$ (de $3,38$ à $3,73 \text{ \AA}$ dans Mo_3Se_4) (tableau XIII).

L'arrangement de ces chaînes provoque toujours la création de tunnels parallèlement à l'axe Z, le tunnel de plus grande section centré sur $x = 1/2$, $y = 1/2$ étant occupé par les atomes de molybdène, sous forme, en première approximation, de clusters Mo_6 . Ceux-ci ont

TABLEAU XII

PARAMETRES ATOMIQUES ($\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$) *

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mo(1)	0.2291(2)	0.4216(2)	0.5469(2)	18(4)	76(4)	65(4)	-25(3)	-21(3)	-11(3)
Mo(2)	0.4132(2)	0.5491(2)	0.2285(2)	21(4)	71(4)	70(4)	-20(3)	-19(3)	-9(3)
Mo(3)	0.5456(2)	0.2236(2)	0.4158(2)	20(4)	73(4)	65(4)	-20(3)	-17(3)	-9(3)
Se(1)	0.3872(3)	0.1269(3)	0.7459(3)	43(5)	69(5)	57(5)	-11(4)	-21(4)	-1(4)
Se(2)	0.1172(3)	0.7430(3)	0.3730(3)	15(5)	93(5)	67(5)	-20(4)	-16(4)	-5(4)
Se(3)	0.7385(3)	0.3702(3)	0.1301(3)	19(5)	65(5)	70(5)	-21(4)	-16(4)	-14(4)
Se(4)	0.2141(3)	0.2224(3)	0.2067(3)	26(5)	81(5)	66(5)	-28(4)	-21(4)	-14(4)
Ni(1)	0.8417(12)	0.9368(12)	0.5072(12)	13(17)	112(19)	58(17)	-16(15)	-4(14)	-27(4)

* Les β_{ij} sont multipliés par 10^4 .

TABLEAU XIII

DISTANCES ($\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$)

Å		Å	
Mo1 - Mo2	2.59 ₁	Mo1 - Se12	2.64 ₁
Mo1 - Mo3	2.70 ₅	Mo3 - Se11	2.49 ₅
Mo1 - Mo5	2.80 ₂	Mo3 - Mo6 ₂	3.26 ₇
Mo1 - Mo6	2.79 ₁	Mo1 - Mo4 ₁	3.34 ₆
Mo2 - Mo6	2.78 ₄	Mo1 - Se7 ₁	2.60 ₇
Se7 - Se11	3.49 ₆	Ni16 - Mo1	2.46 ₉
Se7 - Se12	3.51 ₉	Ni16 - Mo3	2.83 ₉
Se7 - Se13	3.75 ₄	Ni16 - Mo6 ₂	2.89 ₀
Se8 - Se12	3.61 ₈	Ni16 - Se12	2.27 ₆
Se8 - Se13	3.67 ₄	Ni16 - Se14	2.20 ₉
Se9 - Se13	3.78 ₆	Ni16 - Se7 ₁	2.47 ₈
Mo1 - Se8	2.53 ₈	Ni16 - Se10 ₂	2.29 ₈
Mo1 - Se10	2.59 ₅	Ni16 - Ni15 ₂	2.26 ₈
Mo1 - Se14	2.59 ₈		

perdu la symétrie D_{3d} , les longueurs de liaison molybdène-molybdène étant de $2,59_1$, $2,70_5$, $2,78_4$, $2,79_1$ et $2,80_2$ Å. Ces groupements Mo_6 sont toujours reliés, parallèlement aux trois axes, par des liaisons molybdène-molybdène de $3,26_7$ et $3,34_6$ Å ($3,26$ Å dans Mo_3Se_4).

A ce niveau (atomes de molybdène et de sélénium), le tunnel parallèle à l'axe Z , centré sur $x = 0$, $y = 0$, est totalement inoccupé.

Les deux positions privilégiées des atomes de nickel se situent à l'intérieur de ce tunnel (fig. 15), approximativement au centre d'un tétraèdre de sélénium (fig. 16), les longueurs des liaisons nickel-sélénium étant de $2,20_9$, $2,27_6$, $2,29_8$ et $2,47_8$ Å.

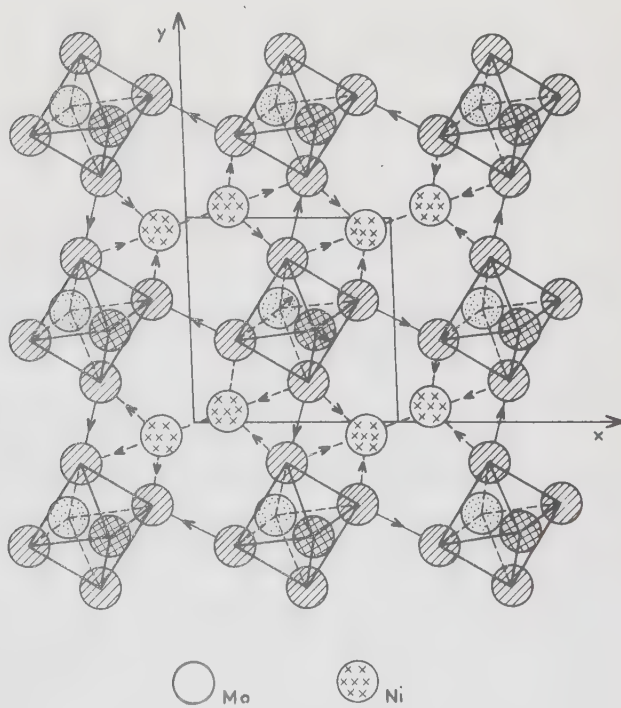
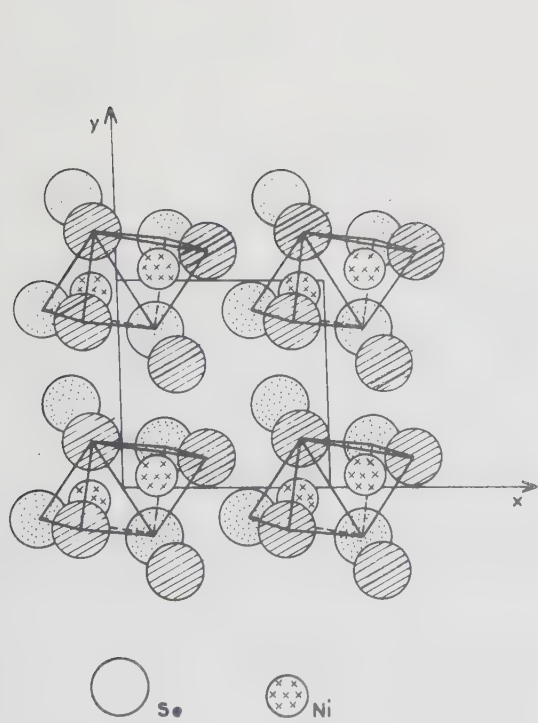
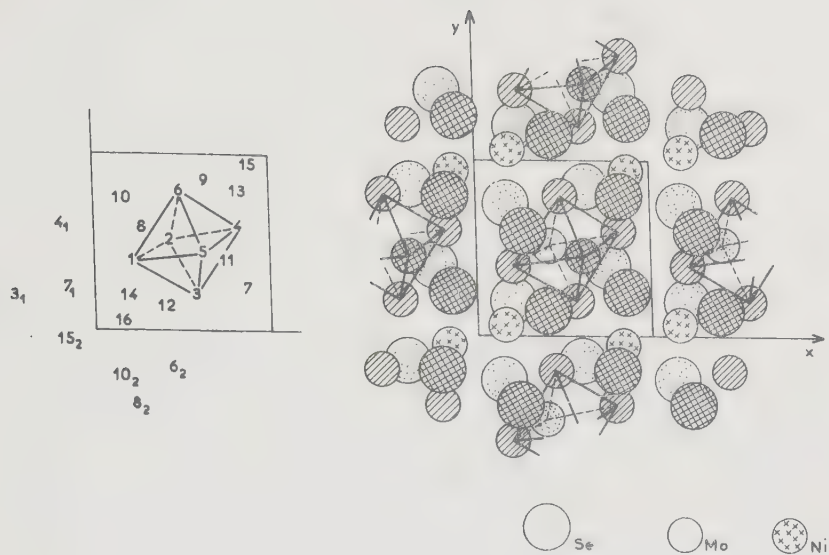
Le rôle de ces atomes de nickel (fig. 17) est de relier deux clusters Mo_6 , en mettant en communication "directe" les tunnels de deux mailles voisines, centrés sur $x = \frac{1}{2}$ et $y = \frac{1}{2}$; les différentes distances molybdène-nickel ainsi réalisées varient entre $2,46_9$ et $2,89_0$ Å. Il faut noter que la distance courte nickel-nickel de $2,26_8$ Å ne peut être prise comme base d'une liaison nickel-nickel, le taux d'occupation de chaque site cristallographique n'étant que de 0,33.

B - Cas où M est un gros cation : structure cristalline de $Pb_{0,5}Mo_3Se_4$

1 - Préparation

La phase $Pb_xMo_3Se_4$ n'existerait donc que pour la composition $x \approx 0,60$.

Les monocristaux que nous avons étudiés ont été obtenus en



utilisant PbSe comme fondant.

2 - Données cristallographiques

Elles figurent dans le tableau VIII.

L'affinement de la structure a été réalisé avec un taux d'occupation du plomb à l'origine égal à 1. A ce niveau, le calcul d'une série différence tridimensionnelle a mis en évidence un pic positif, situé sur l'axe ternaire, à $0,77 \text{ \AA}$ de l'atome de plomb précédent. L'introduction dans cette position d'un atome de plomb, avec un taux d'occupation de 0,05, fait disparaître ce maximum mais n'améliore pas significativement le facteur R. Aussi, en tenant compte par ailleurs :

- de la courte distance entre ces deux sites,
 - du fait que des résidus ont également été observés au voisinage des atomes lourds par différents auteurs (8),
- avons-nous considéré ce pic comme non significatif et par conséquent admis, pour le cristal étudié, la formulation $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{Se}_4$.

Le tableau IX donne les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique, le tableau X les longueurs des liaisons.

3 - Description de la structure

L'arrangement tridimensionnel des atomes de molybdène et de sélénium est le même que précédemment. Les distances sélénium-sélénium intra-chaînes et inter-chaînes sont respectivement de $3,58_9$, $3,61_5$, $3,64_1$ et $3,66_8 \text{ \AA}$. Dans les clusters Mo_6 de symétrie D_{3d} , les longueurs

des liaisons molybdène-molybdène sont de $2,69_8$ et $2,73_4$ Å ; ces clusters sont reliés par des liaisons Mo-Mo de $3,49_0$ Å.

L'atome de plomb, localisé à l'origine de la maille, est entouré par huit atomes de sélénium formant un cube déformé de symétrie D_{3d} , les longueurs des arêtes étant de $3,58_9$ et $3,64_1$ Å, les angles entre arêtes étant de $86,2_5$, $92,8_8$ et $94,6_1^\circ$. Il en résulte des longueurs de liaisons plomb-sélénium de deux types :

- des liaisons plomb-sélénium en position générale (6f) de $3,20_5$ Å,
- des liaisons plomb-sélénium en position spéciale (2c) de $2,89_5$ Å.

Cette dernière valeur est nettement inférieure à celle rencontrée dans PbSe ($3,06_1$ Å) ; dans le prochain chapitre nous tenterons d'interpréter cette différence.

III.- STRUCTURES CRISTALLINES DE PHASES SULFUREES TERNAIRES DU MOLYBDENE

Afin de mieux comprendre les liens structuraux éventuels des composés $M\text{Mo}_n\text{S}_{n+1}$ avec Mo_3Se_4 et les phases $M_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$, nous avons déterminé les structures cristallines de quelques composés de cette série.

A - Cas où M est un petit cation : M = Ni, Co, Fe

Ainsi que nous l'avons noté dans l'introduction, les phases correspondant à ces éléments sont des solutions solides, n pouvant prendre les valeurs 3, 4, 5 dans le cas du nickel et du cobalt, et les valeurs

2, 3, 4, 5 dans le cas du fer.

1 - Structure cristalline de NiMo_3S_4 ($n = 3$)

a) Préparation

Des monocristaux de cette phase ont été obtenus directement dans la préparation par Chevrel et Sergent.

b) Données cristallographiques

Les coordonnées atomiques des atomes de molybdène et de soufre ont d'abord été affinées jusqu'à une valeur de $R = 0,177$. A ce stade,

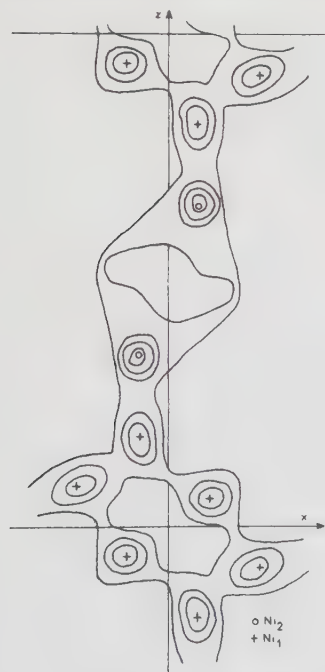


Fig. 18 - NiMo_3S_4 : projection de la densité électronique du Ni.

le calcul d'une série différence tridimensionnelle a mis en évidence, de façon très nette, la répartition des deux atomes de nickel sur deux sites cristallographiques de type 6f (fig. 18).

L'affinement de l'ensemble des coordonnées atomiques (avec, pour les atomes de nickel, un taux d'occupation de 0,166 sur chacun des deux sites), des facteurs de température isotropes pour le nickel et anisotropes pour le molybdène et le soufre, a été ensuite poursuivi.

Les données cristallographiques figurent dans le tableau XIV. Le tableau XV donne les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique, les tableaux XVI et XVII les distances et les angles.

TABLEAU XIV

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	NiMo ₃ S ₄	Ni _{0,70} Mo ₃ S ₄	Co _{0,80} Mo ₃ S ₄	Fe _{0,66} Mo ₃ S ₄	Pb _{0,46} Mo ₃ S ₄
Système	RHOMBOEDRIQUE	RHOMBOEDRIQUE	RHOMBOEDRIQUE	RHOMBOEDRIQUE	RHOMBOEDRIQUE
Groupe spatial	R $\bar{3}$	R $\bar{3}$	R $\bar{3}$	R $\bar{3}$	R $\bar{3}$
Paramètres cristallins	a = 6.462(1) Å α = 94.68° (2)	a = 6.444(1) Å α = 94.68° (2)	a = 6.483(2) Å α = 95.28° (4)	a = 6.497(1) Å α = 94.78° (2)	a = 6.544(1) Å α = 89.48° (2)
Densité observée	5.84	5.83	5.74		6.10
Densité calculée	5.90	5.73	5.72	5.54	6.06
Valeur de μR	0.57	0.58	2.2	0.31	1.40
Nb de motifs par maille	2	2	2	2	2
Nb de réflexions mesurées	3150	3866	5016	4789	4595
Nb de réflexions conservées	2646 (k=1)	3547 (k=0,5)	4255 (k=2)	4373 (k=2)	3912 (k=0,5)
Nb de réflexions indépendantes	992	1410	1375	1231	1405
Nb de paramètres affinés	30	32	33	32	26
Valeur finale du facteur R	0.050	0.042	0.038	0.030	0.057
Valeur finale du facteur RH	0.050	0.051	0.044	0.032	0.067

TABLEAU XV

PARAMETRES ATOMIQUES (NiMo₃S₄ et Ni_{0,70}Mo₃S₄)^{*}

NiMo ₃ S ₄	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Mo(1)	0.21721(4)	0.40441(5)	0.54306(5)	240(6)	249(6)	256(6)	-8(3)	-9(3)	3(3)	0.42
S(1)	0.37830(15)	0.13370(14)	0.72700(15)	487(17)	294(16)	476(16)	+15(10)	81(10)	22(10)	0.69
S(2)	0.20028(15)	0.20028(15)	0.20028(15)	540(12)	540(12)	540(12)	-131(11)	-131(11)	-131(11)	0.94
Ni(1)	0.0552(8)	0.0809(8)	0.8212(8)	B=1.74(6)	-	-	-	-	-	-
Ni(2)	0.0154(6)	0.3462(6)	0.9403(6)	B=1.25(5)	-	-	-	-	-	-
Ni _{0,70} Mo ₃ S ₄	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Mo(1)	0.21599(4)	0.40478(4)	0.54343(4)	343(5)	359(5)	361(5)	45(3)	41(3)	48(3)	0.58
S(1)	0.37666(13)	0.13442(13)	0.72647(13)	576(14)	406(14)	554(14)	47(10)	123(10)	75(10)	0.83
S(2)	0.19778(13)	0.19778(13)	0.19778(13)	485(9)	485(9)	485(9)	-7(10)	-7(10)	-7(10)	0.81
Ni(1)	0.0558(8)	0.0831(8)	0.8334(8)	B=1.71(6)	-	-	-	-	-	-
Ni(2)	0.0134(10)	0.3469(10)	0.9418(10)	B=1.76(8)	-	-	-	-	-	-

^{*}Les β_{ij} sont multipliés par 10⁵.

DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

		NiMo ₃ S ₄	Ni 0,70 Mo ₃ S ₄	Co 0,80 Mo ₃ S ₄	Fe 0,66 Mo ₃ S ₄	Pb 0,46 Mo ₃ S ₄
Mo1 - Mo2		2.69 ₈	2.69 ₈	2.68 ₇	2.69 ₃	2.67 ₈
Mo1 - Mo5		2.76 ₇	2.76 ₆	2.73 ₃	2.73 ₂	2.72 ₆
Mo1 - Mo4 ₁		3.18 ₄	3.16 ₀	3.21 ₇	3.22 ₁	3.26 ₇
S8 - S12		3.34 ₇	3.33 ₉	3.36 ₇	3.38 ₂	3.43 ₀
S14 - S12		3.57 ₄	3.57 ₃	3.55 ₃	3.54 ₆	3.47 ₄
S14 - S12 ₃		3.36 ₂	3.34 ₁	3.38 ₉	3.39 ₉	3.49 ₀
S12 ₃ - S8 ₆		3.52 ₇	3.50 ₉	3.52 ₂	3.52 ₀	3.53 ₁
Mo1 - S8		2.40 ₄	2.39 ₆	2.40 ₄	2.41 ₁	2.45 ₃
Mo1 - S10		2.49 ₄	2.48 ₅	2.49 ₈	2.50 ₄	2.51 ₁
Mo1 - S12		2.44 ₈	2.43 ₅	2.44 ₇	2.45 ₄	2.44 ₉
Mo1 - S14		2.47 ₃	2.49 ₀	2.46 ₅	2.45 ₉	2.38 ₀
Mo1 - S7 ₁		2.46 ₃	2.45 ₅	2.49 ₄	2.50 ₃	2.55 ₉
Pb - S14		-	-	-	-	2.78 ₆
Pb - S12 ₃		-	-	-	-	3.12 ₁
M2 ₃ - M2 ₂		3.55 ₅	3.54 ₉	3.55 ₂	3.40 ₇	-
M2 ₂ - M2 ₄		2.90 ₈	2.90 ₃	2.94 ₀	2.96 ₁	-
M2 ₂ - M'2 ₅		2.10 ₄	2.07 ₉	2.05 ₉	2.25 ₆	-

TABLEAU XVII

ANGLES (°)

	NiMo_3S_4	$\text{Ni}_{0,7}\text{Mo}_3\text{S}_4$	$\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_3\text{S}_4$	$\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_3\text{S}_4$	$\text{Pb}_{0,46}\text{Mo}_3\text{S}_4$
Mo1 - Mo2 - Mo3	60.0 ₀	60.0 ₀	60.0 ₀	60.0 ₀	60.0 ₀
Mo1 - Mo2 - Mo6	60.8 ₉	60.8 ₁	60.5 ₆	60.4 ₆	60.5 ₉
Mo4 - Mo2 - Mo6	58.2 ₂	58.3 ₈	58.8 ₉	59.0 ₇	58.8 ₂
S10 - S14 - S12	86.7 ₃	86.2 ₈	87.6 ₀	88.0 ₈	90.7 ₁
S14 - S12 - S8	89.3 ₅	89.7 ₀	89.2 ₀	89.1 ₀	88.5 ₄
S12 - S8 - S10	94.3 ₁	94.0 ₅	93.8 ₄	93.5 ₈	92.2 ₀
S10 ₂ - S14 - S12 ₃	107.3 ₁	107.6 ₄	107.3 ₁	106.1 ₀	94.9 ₈
S14 - S12 ₃ - S8 ₆	75.9 ₇	75.7 ₂	75.3 ₉	76.3 ₄	85.7 ₄
S12 ₃ - S8 ₆ - S10 ₂	100.3 ₁	100.4 ₆	101.6 ₁	101.0 ₀	93.5 ₃
S12 - S14 - S12 ₃	137.3 ₇	137.4 ₇	138.0 ₇	138.6 ₃	139.9 ₉
S8 ₂ - S10 ₂ - S8 ₆	140.1 ₁	140.4 ₂	140.4 ₄	140.5 ₆	140.0 ₉
S14 - Pb - S10 ₂	-	-	-	-	72.1 ₉
S10 ₂ - Pb - S13 ₇	-	-	-	-	107.8 ₁
S10 ₂ - Pb - S8 ₄	-	-	-	-	68.9 ₂
S10 ₂ - Pb - S12 ₃	-	-	-	-	110.0 ₈

c) Description et discussion de la structure

Nous retrouvons dans NiMo_3S_4 , au niveau des atomes de soufre et de molybdène, un squelette analogue à celui décrit pour Mo_3Se_4 .

En effet, les atomes de soufre se disposent selon des chaînes en zig-zag, se développant parallèlement aux trois axes cristallographiques, les distances soufre-soufre (intra et inter-chaînes) étant de $3,34_7$, $3,36_2$, $3,52_7$ et $3,57_4$ Å. Cet arrangement provoque toujours la création de tunnels, celui de plus grande section (centré sur $x = \frac{1}{2}$, $y = \frac{1}{2}$) étant occupé par les atomes de molybdène sous forme de clusters Mo_6 . Ces clusters, de symétrie D_{3d} , avec des longueurs de liaison molybdène-molybdène de $2,69_2$ et $2,76_7$ Å, reliés entre eux suivant les trois axes cristallographiques par des liaisons molybdène-molybdène de $3,18_4$ Å, sont identiques à ceux existant dans Mo_3Se_4 (symétrie D_{3d} , longueurs de liaison $2,68$ et $2,83$ Å).

Si les distances molybdène-soufre (de $2,40$ à $2,49$ Å) sont un peu inférieures aux distances molybdène-sélénium dans Mo_3Se_4 (de $2,54$ à $2,59$ Å) et $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ (variant entre $2,49$ et $2,64$ Å), les distances soufre-soufre ($3,34$, $3,36$, $3,52$ et $3,57$ Å) sont tout à fait comparables aux distances sélénium-sélénium ($3,38$, $3,49$, $3,58$ et $3,73$ Å dans Mo_3Se_4 , de $3,49$ à $3,78$ Å dans $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$). Cette quasi équivalence des longueurs de liaison suppose donc un caractère beaucoup plus ionique des atomes de soufre, ceci en opposition au caractère beaucoup plus covalent du réseau de sélénium. Les clusters Mo_6 étant strictement comparables dans les différentes structures, il est logique de penser que les élec-

trons provenant de l'ionisation des atomes de nickel sont localisés, préférentiellement, sur le réseau de soufre.

Ces atomes de nickel, comme nous l'avons indiqué précédemment, se répartissent de façon statistique sur deux sites cristallogra-

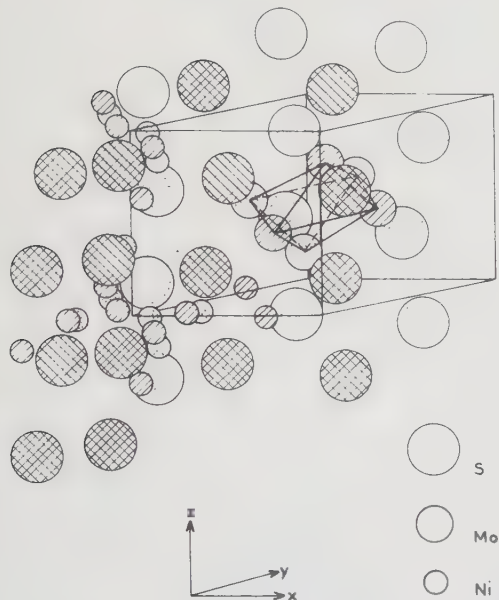


Fig. 19 - $NiMo_3S_4$: représentation complète.

phiques de type 6f (donc fortement délocalisés), leur distribution étant pratiquement continue le long du tunnel centré sur $x = 0$, $y = 0$ (fig. 19). Ces positions, dont le taux d'occupation est de $1/6$, représentent plus des positions d'équilibre que des positions privilégiées (au contraire de ce qui est rencontré dans $Ni_{0,33}Mo_3Se_4$).

Toutefois, si nous considérons le cube déformé de symétrie D_{3d} centré sur l'origine, (les longueurs des arêtes étant de $3,36_2$ et $3,52_7$ Å et les angles de $75,9_7$, $100,3_1$ et $107,3_1^\circ$) nous constatons que (fig. 20) :

- les six atomes de nickel, notés Ni_1 , se localisent autour de l'origine, au centre de ce cube. Ils forment un "hexagone" sensiblement plan ; le plan moyen correspondant passe par l'origine et est perpendiculaire à l'axe ternaire (tableau XVIII).

- les six atomes de nickel, notés Ni_2 , occupent approximativement les milieux des faces du cube et forment un "cluster" octaédrique déformé (symétrie D_{3d}), comparable au cluster Mo_6 , les longueurs de liaison étant de $3,55_5$ et $2,90_8$ Å. Ces groupements $(Ni)_6$

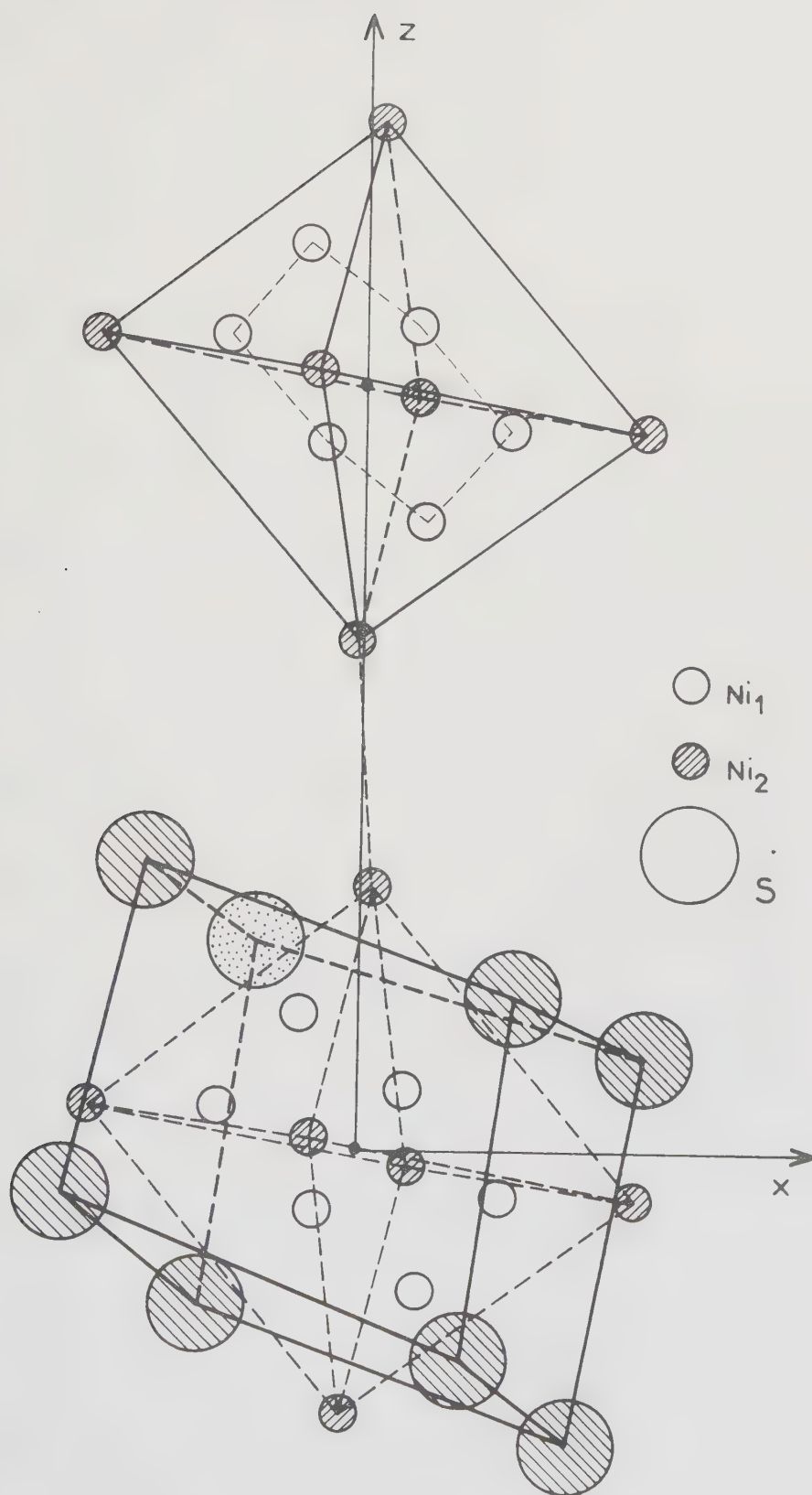


Figure 20 - $NiMo_7S_8$: disposition des atomes de nickel.

TABLEAU XVIII

PLANS MOYENS

Composés	Equation du plan défini par les atomes S8 - S10 - S12 - S14	Distances des atomes au plan (Å)
NiMo_3S_4	$0.937x + 0.315y - 0.150z$ $- 1.247 = 0$	S8 : -0.061 S10 : 0.057 S12 : 0.057 S14 : -0.056 Mo1 : -0.202
$\text{Ni}_{0,70}\text{Mo}_3\text{S}_4$	$0.938x + 0.310y - 0.153z$ $- 1.220 = 0$	S8 : -0.063 S10 : 0.059 S12 : 0.059 S14 : -0.055 Mo1 : -0.206
$\text{Co}_{0,80}\text{Mo}_3\text{S}_4$	$0.938x + 0.319y - 0.137z$ $- 1.241 = 0$	S8 : -0.048 S10 : 0.045 S12 : 0.045 S14 : -0.053 Mo1 : -0.190
$\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_3\text{S}_4$	$0.939x + 0.314y - 0.142z$ $- 1.276 = 0$	S8 : -0.044 S10 : 0.042 S12 : 0.042 S14 : -0.042 Mo1 : -0.188
$\text{Pb}_{0,46}\text{Mo}_3\text{S}_4$	$0.941x + 0.275y - 0.200z$ $- 1.661 = 0$	S8 : -0.012 S10 : 0.012 S12 : 0.012 S14 : -0.011 Mo1 : -0.186

TABLEAU XVIII
(suite)

Composés	Equation du plan défini par les atomes $S8_6 - S10_2 - S12_3 - S14$	Distances des atomes au plan (Å)
$NiMo_3S_4$	$-0.923x - 0.011y - 0.385z$ $+ 1.587 = 0$	$S8_6 : 0.067$ $S10_2 : -0.072$ $Ni1_5 : 0.659$ $S12_3 : -0.072$ $Ni2_3 : -0.532$ $S14 : 0.080$
$Ni_{0,70}Mo_3S_4$	$-0.922x - 0.017y - 0.386z$ $+ 1.572 = 0$	$S8_6 : 0.070$ $S10_2 : -0.075$ $Ni1_5 : 0.725$ $S12_3 : -0.075$ $Ni2_3 : -0.538$ $S14 : 0.080$
$Co_{0,80}Mo_3S_4$	$-0.919x - 0.025y - 0.392z$ $+ 1.582 = 0$	$S8_6 : 0.054$ $S10_2 : -0.057$ $Co1_5 : 0.879$ $S12_3 : -0.057$ $Co2_3 : -0.542$ $S14 : 0.074$
$Fe_{0,66}Mo_3S_4$	$-0.924x - 0.010y - 0.381z$ $+ 1,601 = 0$	$S8_6 : 0.050$ $S10_2 : -0.052$ $Fe1_5 : 0.951$ $S12_3 : -0.052$ $Fe2_3 : -0.534$ $S14 : 0.057$
$Pd_{0,46}Mo_3S_4$	$-0.946x + 0.158y - 0.284z$ $+ 1.745 = 0$	$S8_6 : 0.012$ $S10_2 : -0.012$ $S12_3 : -0.012$ $S14 : 0.012$

TABLEAU XVIII
(suite)

Composés	Equation du plan défini par les atomes $M1_1-M1_2-M1_3-M1_4-M1_5-M1_6$	Distances des atomes au plan (Å)
$NiMo_3S_4$	$-0.528x - 0.573y - 0.623z = 0$	$Ni1_1 : 0.146 \quad Ni1_4 : -0.146$ $Ni1_2 : 0.146 \quad Ni1_5 : -0.146$ $Ni1_3 : 0.146 \quad Ni1_6 : -0.146$
$Ni_{0,70}Mo_3S_4$	$-0.528x - 0.573y - 0.623z = 0$	$Ni1_1 : 0.094 \quad Ni1_4 : -0.094$ $Ni1_2 : 0.094 \quad Ni1_5 : -0.094$ $Ni1_3 : 0.094 \quad Ni1_6 : -0.094$
$Co_{0,80}Mo_3S_4$	$-0.522x - 0.572y - 0.633z = 0$	$Co1_1 : 0.002 \quad Co1_4 : -0.002$ $Co1_2 : 0.002 \quad Co1_5 : -0.002$ $Co1_3 : 0.002 \quad Co1_6 : -0.002$
$Fe_{0,66}Mo_3S_4$	$-0.527x - 0.573y - 0.628z = 0$	$Fe1_1 : 0.0 \quad Fe1_4 : 0.0$ $Fe1_2 : 0.0 \quad Fe1_5 : 0.0$ $Fe1_3 : 0.0 \quad Fe1_6 : 0.0$

sont reliés, parallèlement aux trois axes cristallographiques, par des liaisons nickel-nickel de $2,10_4 \text{ \AA}$ (Ces distances ne peuvent bien sûr être prises comme base d'une liaison nickel-nickel, le taux d'occupation de chaque site étant de $1/6$).

- les atomes de nickel Ni_1 et Ni_2 , pris deux à deux, se placent aussi de part et d'autre des faces déformées du cube S_8 ; chaque atome de nickel est ainsi entouré par quatre atomes de soufre formant un tétraèdre déformé, la longueur moyenne de la liaison nickel-soufre étant de $2,33 \text{ \AA}$.

2 - Structures cristallines de $\text{Ni}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$, $\text{Co}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$, $\text{Fe}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$

a) préparation des monocristaux

Sergent et Chevrel ont obtenu des monocristaux relatifs à ces trois phases par méthode de transport, à partir, soit des mélanges initiaux, soit directement de la phase $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$.

b) Données cristallographiques

Elles sont rassemblées dans le tableau XIV.

La résolution des structures a été faite sur la base du motif Mo_6S_8 mis en évidence dans NiMo_3S_4 .

L'examen des trois séries différence, réalisées à ce niveau, a mis en évidence la répartition des atomes M sur les sites cristallographiques de type 6f signalés pour le nickel dans NiMo_3S_4 . Cette répartition n'est toutefois pas la même sur les deux sites, les hauteurs des deux pics étant sensiblement différentes. Les affinements des taux d'occu-

pation correspondants ont donné les résultats suivants :

$$\begin{array}{lll} \tau \text{ Ni}_1 = 0,130 & \tau \text{ Co}_1 = 0,200 & \tau \text{ Fe}_1 = 0,166, \\ \tau \text{ Ni}_2 = 0,100 & \tau \text{ Co}_2 = 0,070 & \tau \text{ Fe}_2 = 0,050. \end{array}$$

En considérant un écart-type de 2σ , nous avons fixé pour x les valeurs limites suivantes :

$$0,65 < x_{\text{Ni}} < 0,73 \quad 0,77 < x_{\text{Co}} < 0,85 \quad 0,63 < x_{\text{Fe}} < 0,67.$$

A ce stade ultime de l'affinement, les séries différence que nous avons réalisées n'ont pas fait ressortir de pics positifs supérieurs à $2e/\text{\AA}^3$. Nous avons donc attribué aux monocristaux des trois phases étudiées les compositions chimiques:



Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique relatifs à ces trois composés sont indiqués dans les tableaux XV et XIX.

c) Discussion des structures

Ces trois structures sont strictement comparables à celle de NiMo_3S_4 . Les longueurs de liaison correspondantes et les angles sont rassemblés dans les tableaux XVI et XVII.

TABLEAU XIX

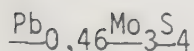
PARAMETRES ATOMIQUES ($\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_3\text{S}_4$ et $\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_3\text{S}_4$) *

$\text{Co}_{0,8}\text{Mo}_3\text{S}_4$	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Mo(1)	0.21939(4)	0.40595(4)	0.54190(4)	356(5)	368(5)	379(5)	21(3)	18(3)	26(3)	0.61
S(1)	0.37430(12)	0.13434(11)	0.72378(12)	617(12)	403(11)	577(12)	13(9)	107(9)	53(9)	0.88
S(2)	0.20023(13)	0.20023(13)	0.20023(13)	610(9)	610(9)	610(9)	-68(10)	-68(10)	-68(10)	1.05
Co(1)	0.0536 (5)	0.0895 (5)	0.8562 (5)	B = 1.88(4)	-	-	-	-	-	-
Co(2)	0.0155 (14)	0.3479 (14)	0.9480 (14)	B = 1.75(10)	-	-	-	-	-	-

$\text{Fe}_{0,66}\text{Mo}_3\text{S}_4$	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Mo(1)	0.22029(4)	0.40764(4)	0.54415(4)	280(4)	275(4)	284(4)	24(3)	13(3)	21(3)	0.47
S(1)	0.37418(12)	0.13370(11)	0.72546(12)	538(14)	331(12)	491(13)	29(10)	91(11)	47(10)	0.75
S(2)	0.20527(12)	0.20527(12)	0.20527(12)	512(10)	512(10)	512(10)	-57(11)	-57(11)	-57(11)	0.88
Fe(1)	0.0526(6)	0.0768 (6)	0.8706 (6)	B = 1.89(5)	-	-	-	-	-	-
Fe(2)	0.0380(20)	0.3392(20)	0.9459(20)	B = 2.15(19)	-	-	-	-	-	-

* Les β_{ij} sont multipliés par 10^5 .

B - Cas où M est un gros cation : structure cristalline de



1 - Préparation des monocristaux

Dans la série $\text{MMo}_n\text{S}_{n+1}$, la phase correspondant au plomb, n'est définie que pour la valeur $n = 6$ (PbMo_6S_7). Des monocristaux de cette phase ont été obtenus par Sergent en utilisant PbS comme fondant.

2 - Données cristallographiques

Elles sont indiquées dans le tableau XIV.

La structure, résolue sur la base du motif Mo_6S_8 , est identique à celle de $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{Se}_4$, le plomb se localisant à l'origine (tableau XX).

Des affinements des taux d'occupation respectifs des atomes de soufre et de plomb ont été réalisés, le groupement Mo_6 étant conservé. Ces affinements ont permis de fixer, de façon très nette, à 0,92 le taux d'occupation du plomb en 000 mais n'ont pas mis en évidence de défaut en atomes de soufre.

A ce stade, le calcul d'une série différence a fait apparaître, comme dans $\text{Pb}_{0,5}\text{Mo}_3\text{Se}_4$, un pic positif sur l'axe ternaire à $0,79 \text{ \AA}$ de l'atome de plomb à l'origine. L'introduction dans ce site d'un atome de plomb, avec un taux d'occupation de 0,04, fait également disparaître ce maximum mais, pour les mêmes raisons (cf II - B - 2), nous l'avons considéré comme non significatif et attribué au cristal étudié la formule chimique $\text{Pb}_{0,46}\text{Mo}_3\text{S}_4$.

Signalons que Marezio (9) a déterminé la structure cristalline d'une phase de composition $\text{Pb}_{0,92}\text{Mo}_6\text{S}_{7,5}$.

TABLEAU XX

PARAMETRES ATOMIQUES (Pb_{0,46}Mo_{0,54}) *

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	β_{eq}
Mo(1)	0.22726(6)	0.41624(6)	0.56197(6)	394(7)	376(7)	387(7)	24(4)	10(4)	18(4)	0.66
S(1)	0.38300(19)	0.12529(19)	0.74211(19)	593(20)	430(19)	555(20)	1(14)	65(14)	53(13)	0.89
S(2)	0.24363(19)	0.24363(19)	0.24363(19)	650(15)	650(15)	650(15)	-105(15)	-105(15)	-105(15)	1.11
Pb(1)	0.0	0.0	0.0	1144(8)	1144(8)	1144(8)	-278(9)	-278(9)	-278(9)	1.91

* Les β_i sont multipliés par 10⁵.

3 - Discussion de la structure

Les atomes de molybdène et de soufre constituent donc un motif Mo_6S_8 . Dans l'octaèdre Mo_6 , les liaisons molybdène-molybdène sont de $2,67_8$ et $2,72_6$ Å (tableau XVI) et les angles entre arêtes de $58,8_2$, $60,0_0$ et $60,5_9^\circ$ (tableau XVII). La longueur de liaison molybdène-molybdène inter-cluster est de $3,26_7$ Å.

Dans le cube S_8 déformé, les longueurs des arêtes sont de $3,43_0$ et $3,47_4$ Å et les angles entre arêtes de $88,5_4$, $90,7_1$ et $92,2_0^\circ$.

Les longueurs soufre-soufre intra et inter-chaînes sont respectivement de $3,43_0$, $3,47_4$, $3,49_0$ et $3,53_1$ Å.

Les liaisons plomb-soufre sont de deux types :

- six liaisons plomb-soufre (6f) de $3,12_1$ Å,
- deux liaisons plomb-soufre (2c) de $2,78_6$ Å ;

cette dernière étant également plus courte que celle rencontrée dans PbS ($2,96_8$ Å). Notons à ce sujet que le calcul des RMS (racine de l'amplitude quadratique moyenne) des déplacements de l'atome de plomb, dus à l'agitation thermique anisotrope, montre un déplacement égal à $0,192$ Å le long de l'axe ternaire, très supérieur à celui suivant les deux autres axes principaux de l'ellipsoïde : $0,134$ Å.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) A.A. OPALOVSKI et V.E. FEDOROV, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, 2, 443 (1966).
- (2) A.A. OPALOVSKI et V.E. FEDOROV, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.*, 2, 447 (1966).
- (3) V.V. BAKAKINE, V.I. MIRONOV, A.A. OPALOVSKI et V.E. FEDOROV, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. Nauk.*, 3, 98 (1966).
- (4) R. DE JONGE, T.J.A. POPMA, C.A. WIEGERS et F. JELLINEK, *J. Solid State Chem.*, 2, 188 (1970).
- (5) O. BARS, D. GRANDJEAN, A. MEERSCHANT et M. SPIESSER, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 93, 498 (1970).
- (6) V.H. SCHAEFER, H.G.V. SCHNERING, J. TILLACK, F. KUHNEN, M. WÖHRLE et H. BAUMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 353, 305 (1967).
- (7) M. SERGENT et R. CHEVREL, *J. Solid State Chem.*, 6, 433 (1973).
- (8) J. FISCHER, Thèse, Strasbourg (1968).
- (9) M. MAREZIO, P.D. DERNIER, J.P. REMEIKA, E. CORENZWIT et B.T. MATHIAS, *Mat. Res. Bull.*, 8, 657 (1973).

- CHAPITRE IV -

DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS RELATIFS

AUX PHASES $M_xMo_3Se_4$ et $M_xMo_3S_4$

Ce chapitre sera consacré à l'étude des relations structurales entre les phases $M_xMo_3Se_4$ et $M_xMo_3S_4$ et des rapports éventuels structures-propriétés physiques.

Nous allons auparavant donner une nouvelle et troisième description de ces structures.

I.- NOUVELLE REPRESENTATION DES STRUCTURES DE TYPE " Mo_3Se_4 "

Rappelons (cf. chap. II) que les deux premières représentations sont basées respectivement :

- sur l'existence de motifs Mo_6Se_8 , le molybdène jouant dans ce cas un rôle prépondérant,

- sur un réseau d'atomes de sélénium dérivant du sélénium métallique et caractérisé par l'existence de tunnels dans lesquels se disposent le cluster Mo_6 ainsi que l'élément M.

Si ces deux descriptions, particulièrement la seconde, permettent une bonne interprétation de nos résultats, il est toutefois intéressant d'essayer de rattacher une nouvelle structure à un type structural déjà connu.

Ainsi, dans une publication récente (1), Marezio décrit la structure du composé stoechiométrique PbMo_6S_8 comme un empilement de cubes de type CsCl (fig. 21), le cluster Mo_6 étant assimilé à un cation.

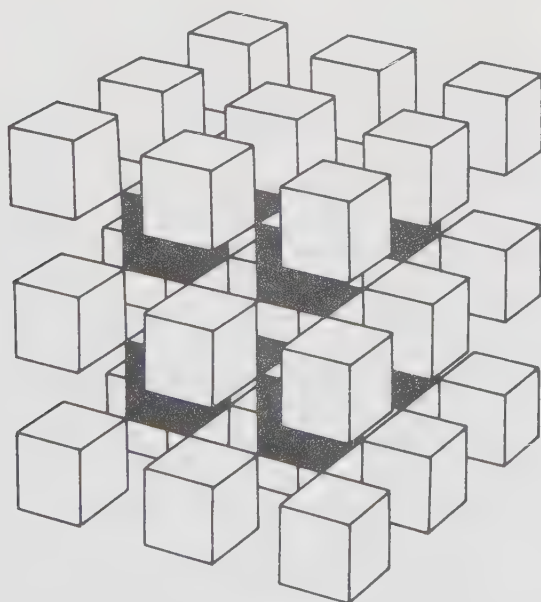


Figure 21 - Représentation idéalisée de la structure PbMo_6S_8 (d'après Marezio).

Cette représentation nous semble illogique, car elle revient à baser la structure sur le motif cubique Mo_6S_8 dont nous avons vu les inconvénients

et elle implique surtout, pour les atomes de soufre, un réseau de type cubique simple. Or nous allons montrer, en représentant la structure de Mo_3Se_4 suivant les axes hexagonaux, que ce réseau se rattache en fait à un autre type classique.

A - Représentation de la structure Mo_3Se_4 dans le système hexagonal

Le passage des coordonnées atomiques du système rhomboédrique au système hexagonal est donné par la matrice :

$$\begin{bmatrix} 2 & \bar{1} & \bar{1} \\ 1 & 1 & \bar{2} \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

1 - Description de la structure

La figure 22a représente la projection des atomes de sélénium, situés en position générale, suivant l'axe C hexagonal. On peut constater, sur la figure 22b, que les droites moyennes passant par ces positions dessinent un réseau de plan A-B-A-B... de type hexagonal compact. Les sites octaédriques de ce réseau sont partiellement occupés :

- par les atomes de sélénium situés sur l'axe ternaire et notés Y,
- par le centre des clusters Mo_6 noté M.

Nous avons schématisé sur la figure 23 la disposition de ces "atomes" par rapport aux plans A et B, en tenant compte des trois translations du réseau hexagonal (000 , $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}$ et $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}$). Sur les dix-huit sites octaédriques du réseau A-B :

- $\frac{1}{6}$ sont occupés par M,

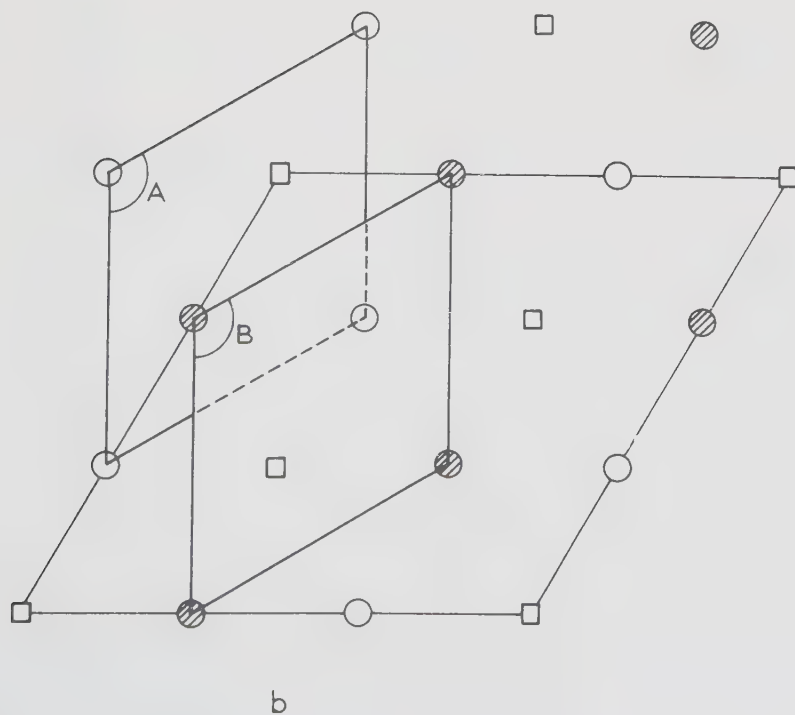
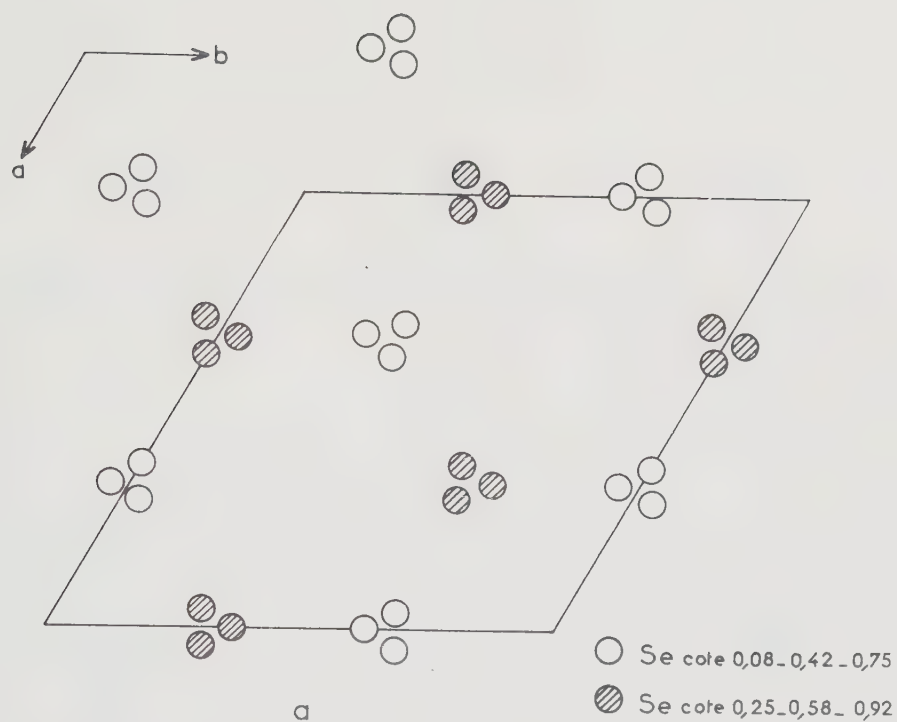


Figure 22 - Mo_3Se_4 : a) projection des atomes de sélénium suivant c hexagonal, b) structure idéalisée.

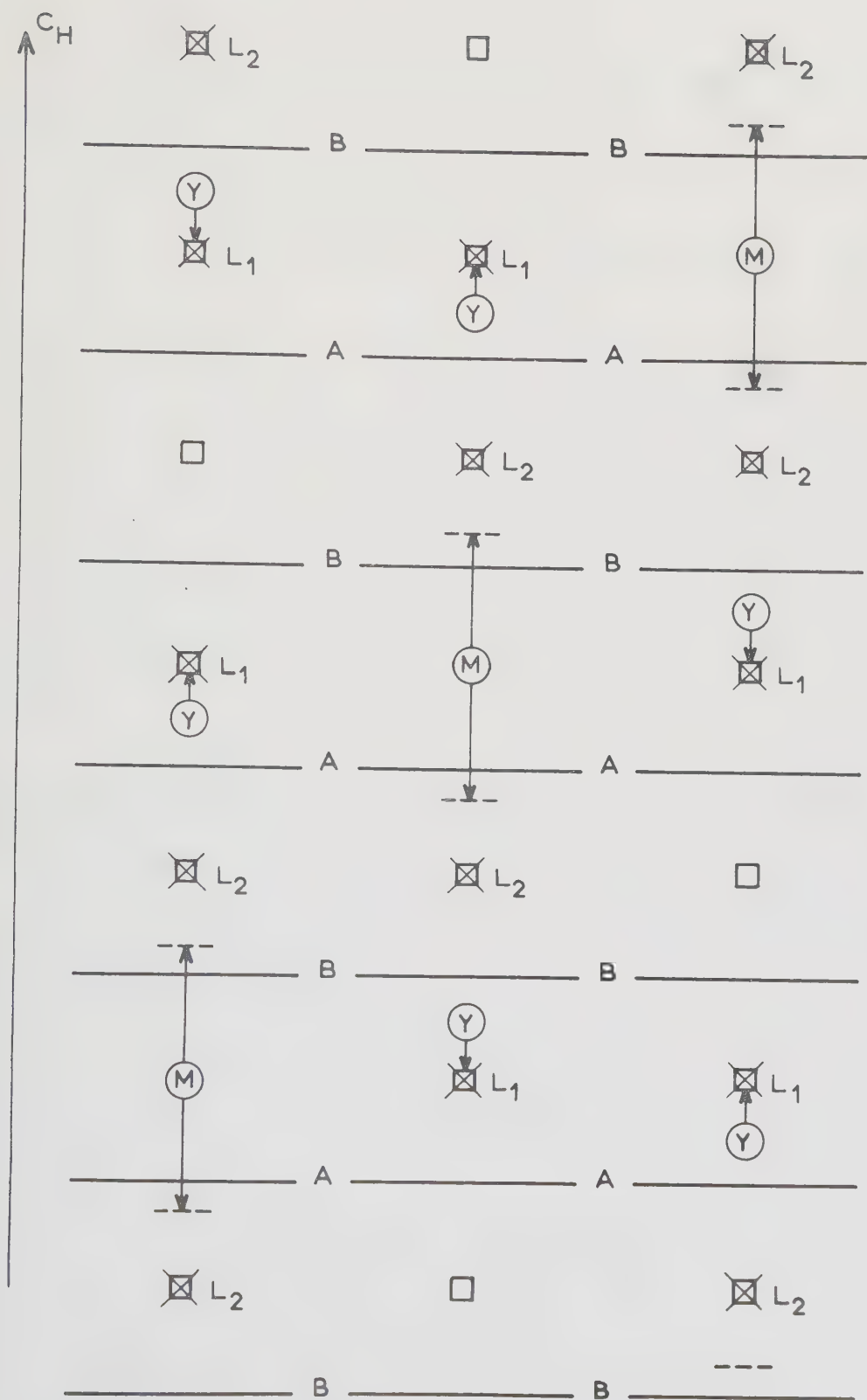
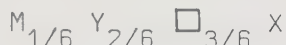


Figure 23 - Mo_3Se_4 : positions des atomes et lacunes par rapport aux plans A et B.

- $\frac{2}{6}$ par Y (ces atomes se placent en fait à 0.53 Å du centre du site noté L_1),

- $\frac{3}{6}$ restent inoccupés.

La structure résultante, de type NiAs, peut donc s'écrire sous la forme :



où X désigne les atomes de sélénium en position générale.

En fait, l'encombrement du cluster Mo_6 suivant l'axe C (les plans des atomes de molybdène sont représentés en pointillés sur la figure 23) conduit à ne pas considérer les sites notés L_2 comme lacunaires. Cet encombrement explique aussi l'occupation, par Mo_6 , d'un site sur trois seulement dans le plan (a, b). Ceci conduit à la formulation :



En résumé, la structure de Mo_3Se_4 peut être décrite sur la base d'un réseau hexagonal compact d'atomes de sélénium dont $\frac{1}{3}$ des sites octaédriques est occupé par d'autres atomes de sélénium et $\frac{1}{6}$ par le centre des clusters Mo_6 , l'encombrement de ceux-ci ne laissant que $\frac{1}{6}$ de site vacant. Mo_6Se_8 peut donc s'écrire :



soit



2 - Discussion

a) Interprétation du motif Mo_6Se_8

Dans tous les composés de basse valence des éléments de transition, ces derniers se trouvent, soit à l'état de clusters ou de chaînes, soit en présence d'un ligand accepteur π (cas des dérivés des métaux carbonyles). Ainsi s'expliquent les groupements Mo_6 rencontrés dans Mo_3Se_4 et $MoCl_2$.

L'insertion d'un tel groupement dans les sites octaédriques d'un réseau de type hexagonal compact est impossible car, du point de vue liaison, on ne peut enfermer un octaèdre dans un autre octaèdre.

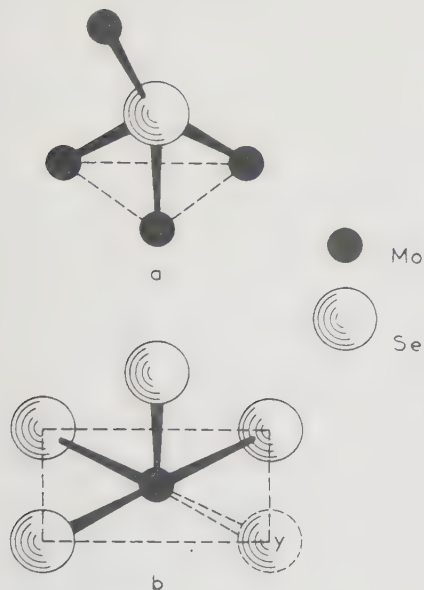


Fig. 24 - Mo_3Se_4 : environnement du Mo et du Se.

En effet, dans ce cas, si la coordinence de type pyramide trigonale des atomes de sélénium est acceptable (fig. 24a), l'environnement des atomes de molybdène nous semble anormal (fig. 24b). Elle est par contre possible dans un cube ; cette disposition entraîne, pour le molybdène, une coordinence pyramidale à base carrée (fig. 24b), les deux atomes de sélénium supplémentaires se plaçant approximativement dans les sites octaédriques du réseau A-B.

b) Comparaison entre la structure Mo_3Se_4 et la structure "type NiAs"

Dans les structures de type NiAs, les lacunes octaédriques du réseau H-C sont occupées par un élément M et non par un cluster. Cette différence essentielle est susceptible d'expliquer les difficultés (voir l'impossibilité) de préparation du séléniure MoSe.

En effet, pour un composé AX de ce genre, où le caractère ionique est forcément faible, la structure la plus stable et la plus simple est le type NiAs. Toutefois, la valence formelle II du molybdène, impliquant à priori la présence d'un cluster Mo_6 , sa formulation serait Mo_6Se_6 et non MoSe. Or nous avons vu qu'un tel groupement ne peut s'insérer que

dans un cube Se_8 .

Ainsi Mo_3Se_4 correspondrait, en fait, à la stabilisation de la structure de type NiAs du composé "hypothétique" MoSe .

c) Comparaison avec la structure de Mo_3S_4

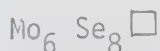
Chevrel a récemment isolé le sulfure Mo_3S_4 par extraction du nickel de la phase NiMo_3S_4 à l'aide de HCl . Ce sulfure, qui se décompose dès 480°C , présente la même structure que Mo_3Se_4 et nous lui appliquerons les mêmes conclusions.

Il convient cependant de noter la différence entre le caractère essentiellement métallique des atomes de sélénium dans Mo_3Se_4 et celui des atomes de soufre. La différence de rayons entre les atomes de sélénium et de soufre (certains auteurs admettent un écart de $0,28 \text{ \AA}$ entre les liaisons sélénium-sélénium et soufre-soufre de même ionicité) entraînerait une réduction importante de la distance séparant les plans A et B du réseau soufre, rendant impossible, par effet stérique, l'insertion des clusters Mo_6 . L'ionisation de ces atomes permet cette insertion en assurant au réseau des dimensions comparables au réseau sélénium. Cette ionisation nécessite évidemment un apport d'électrons qui ne peut être que partiellement réalisé par Mo_6 . Ceci explique, sans doute, l'impossibilité de préparer Mo_3S_4 par synthèse directe et la faible stabilité de la phase obtenue par Chevrel.

B - Insertion des éléments M dans cette structure

Cette insertion est à priori possible puisque nous avons écrit

Mo_6Se_8 sous la forme :



Il faut cependant considérer, deux atomes de sélénium se plaçant de part et d'autre, que cette lacune n'est pas strictement octaédrique ; l'environnement de ce site sera en fait $6 + 2$.

Dans ces conditions, quand il y aura insertion :

1°) si M est un élément de grand rayon ionique et accepte volontiers la coordinence 8, il se localisera au centre même de la lacune ; c'est le cas du plomb dans PbMo_6Se_8 et $\text{Pb}_{0.92}\text{Mo}_6\text{S}_8$, le caractère ionique du plomb étant plus grand dans la phase sulfurée (cf. chap. IV - I, A, 2 c -);

2°) si M est un élément de petit rayon, du fait des dimensions trop importantes de la lacune, il est peu probable qu'il s'y localise, d'autant plus qu'il peut préférer un environnement tétraédrique à l'environnement 8 ; c'est ce que l'on observe pour les éléments Fe, Co, Ni , que nous avons étudiés. Cependant deux remarques s'imposent :

- dans les composés $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$, la nature covalente, de caractère métallique, du réseau de sélénium conduit à une insertion permettant d'accentuer ce caractère. Ainsi le nickel, dans $\text{Ni}_{0.33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$, se localise dans des sites tétraédriques, et dans ce cas, le modèle que nous venons de décrire n'est pas valable car la lacune $6 + 2$ reste totalement inoccupée ;

- dans les composés $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$, la nature ionique du réseau de soufre conduit à une délocalisation complète de l'élément M, aussi bien dans la lacune que dans d'autres sites tétraédriques du réseau .

C - Conclusion

Cette nouvelle description de la structure de Mo_3Se_4 , basée sur un empilement de type hexagonal compact des atomes de sélénium, permet de comprendre la formation de ce séléniure, les difficultés de prépara-

tion des sulfures et séléniures Mo_3S_4 , MoS , MoSe et d'expliquer la structure des phases $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ et $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ où M est un gros cation.

Elle présente, par contre, des insuffisances pour l'interprétation de ces mêmes phases où M est un petit cation ; la description utilisant la notion de "tunnels" est beaucoup plus intéressante dans ce cas.

II.- INFLUENCE DE L'INSERTION SUR L'EDIFICE CRISTALLIN

Cette étude, quantitative, portera successivement sur les réseaux de plans du système hexagonal et sur les motifs Se_8 (ou S_8) et Mo_6 mis en évidence dans nos structures.

A - Influence sur le réseau hexagonal compact des atomes de sélénium et de soufre

A l'exception de $\text{Ni}_{0.33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$, triclinique, tous les composés que nous avons étudiés cristallisent dans le système hexagonal. Les positions des atomes et des lacunes par rapport aux plans A et B des réseaux sélénium ou soufre sont représentées suivant l'axe C de ce système (fig.25). Les principales distances correspondantes figurent dans le tableau XXI et appellent les remarques suivantes.

1 - Distances entre les plans A et B

Les distances A-B et B-A dans Mo_3Se_4 (1.86 et 1.88 Å) sont très proches de celles observées dans Mo_3S_4 (1.77 et 1.85 Å). L'insertion de l'atome de plomb augmente légèrement ces distances (A-B de 0.13 Å et

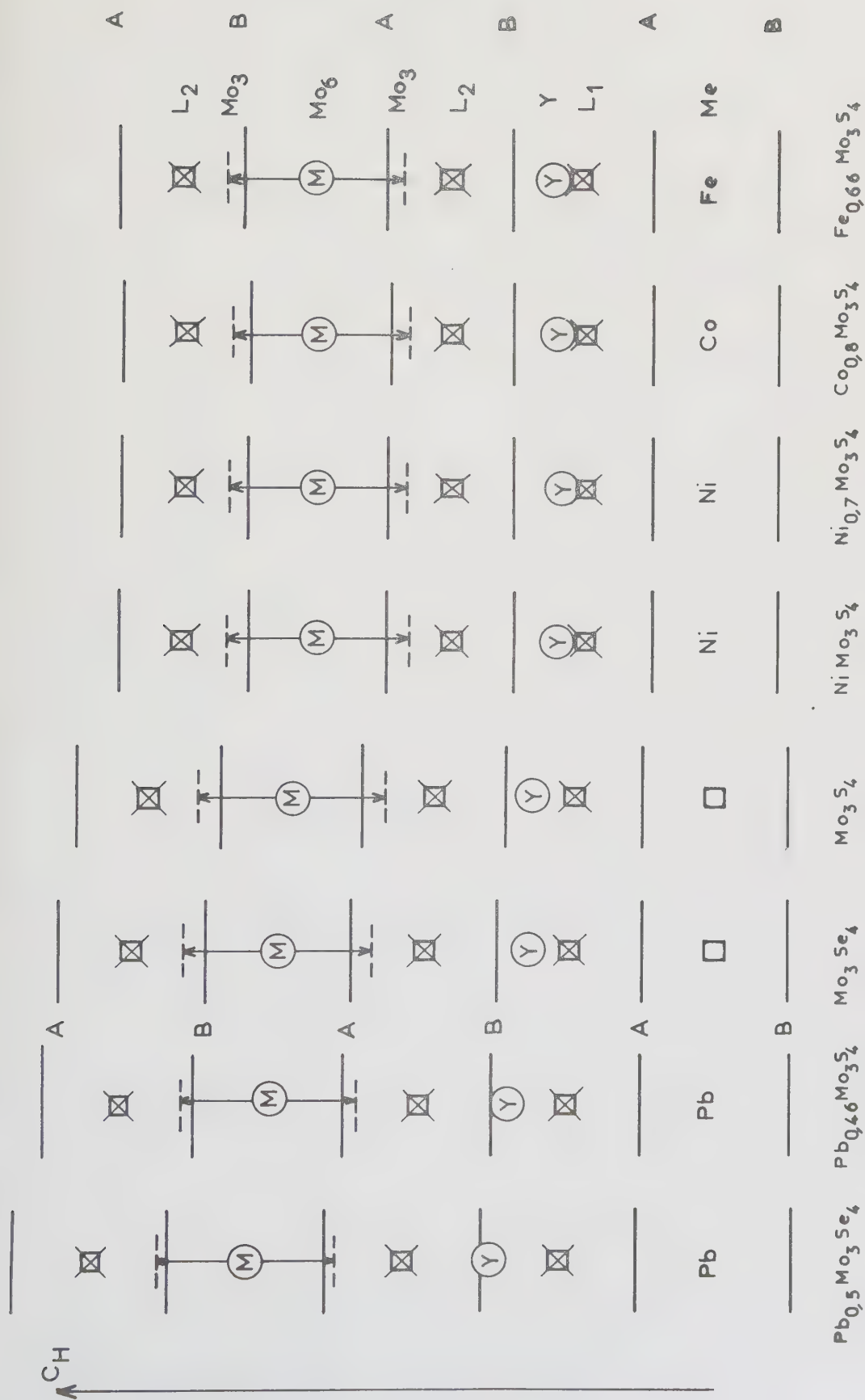


Figure 25 - Positions des atomes et lacunes dans les phases $M_xMo_3Se_4$ et $M_xMo_3S_4$.

PRINCIPALES DISTANCES DANS LE SYSTEME HEXAGONAL (Å)

Composés	A-B	B-A	Y-L 1	Y-B	Y-Me	Y-M	Y-Mo ₃	Mo ₃ -Mo ₃	Mo ₃ -A	Mo ₃ -L ₂	M-Me
Pb _{0.50} Mo ₃ Se ₄	1.991	1.994	0.903	0.092	2.895	3.081	1.958	2.247	0.128	0.869	5.976
Pb _{0.46} Mo ₃ S ₄	1.903	1.909	0.880	0.071	2.786	2.932	1.809	2.245	0.171	0.783	5.718
Mo ₃ Se ₄	1.859	1.878	0.528	0.402	2.396	3.209	2.021	2.376	0.258	0.680	5.605
Mo ₃ S ₄	1.774	1.852	0.549	0.338	2.362	3.078	1.877	2.402	0.314	0.612	5.440
NiMo ₃ S ₄	1.781	1.631	0.344	0.546	2.050	3.068	1.924	2.289	0.253	0.562	5.119
Ni _{0.70} Mo ₃ S ₄	1.786	1.617	0.318	0.575	2.019	3.086	1.943	2.286	0.250	0.559	5.105
Co _{0.80} Mo ₃ S ₄	1.809	1.572	0.340	0.564	2.031	3.041	1.915	2.250	0.220	0.566	5.071
Fe _{0.66} Mo ₃ S ₄	1.826	1.598	0.397	0.516	2.108	3.027	1.905	2.246	0.210	0.586	5.136

B-A de 0.06 à 0.11 Å) et régularise la séquence A-B-A-B... Celle des petits cations dans Mo_3S_4 est sans influence sur la distance A-B (≈ 1.80 Å) mais réduit, par contre, considérablement la distance B-A (de 0.22 à 0.25 Å). Il est intéressant de remarquer que le site de coordinence 6 + 2, dans lequel s'insère l'élément Me, se situe dans cet intervalle.

2 - Position de l'atome noté Y

a) Distance à la lacune notée L_1

Y correspond aux atomes de sélénium ou soufre situés sur l'axe ternaire et nous avons vu (cf. chap. IV, I, A, 1) qu'il se plaçait approximativement au centre de cette lacune. L'écart, de 0.53 Å dans Mo_3Se_4 et Mo_3S_4 , augmente avec l'insertion du plomb (0.90 Å) ; Y se trouve ainsi pratiquement dans le plan B le plus voisin. En revanche, l'insertion des petits cations rapproche Y du centre de la lacune.

b) Distances au cluster Mo_6 et à l'élément Me inséré

La distance Y-M (Mo_6) ne dépend pratiquement pas du type d'insertion. On peut toutefois noter la valeur minimum (2.93 Å) observée dans la phase $\text{Pb}_{0.46}\text{Mo}_3\text{S}_4$.

Les variations des longueurs de liaison Y-Me sont très importantes ; l'insertion du plomb augmente cette longueur de 0.60 Å environ et celle des petits cations la diminue de 0.35 Å.

3 - Les plans de molybdène

Les deux plans, représentés en pointillés sur la figure 25, sont constitués par les six atomes du cluster Mo_6 . Ils conservent un écart à peu près constant. La faible distance séparant ces plans du site noté L_2

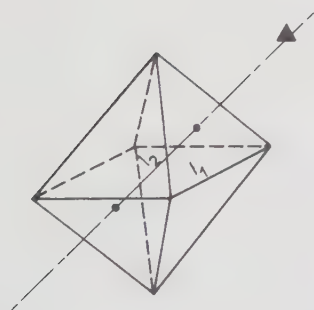
(de 0.56 à 0.87 Å) rend peu probable l'occupation de celui-ci par insertion (cf. chap. IV, I, A, 1).

B - Déformation du cluster Mo_6 et des "cubes" X_8 ($\text{X} = \text{Se}$ ou S)

Dans tous les composés que nous avons étudiés, exception faite de $\text{Ni}_{0.33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$, le cluster Mo_6 et le "cube" X_8 du motif Mo_6 conservent la symétrie exacte D_{3d} , de même que la lacune X_8 de coordinence 6 + 2 dans laquelle s'insère, par exemple, l'atome de plomb.

Il nous a paru intéressant, afin de les comparer avec d'autres dérivés, d'étudier les écarts de ces différents motifs à la symétrie O_h .

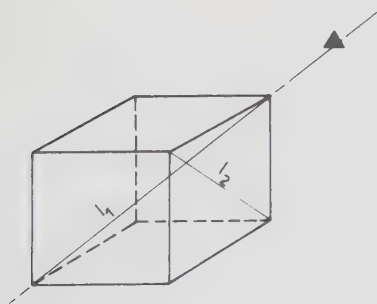
1 - Critères de déformation



- Critère de déformation : $\frac{l_1}{l_2}$

- $\frac{l_1}{l_2} = \frac{3}{\sqrt{6}}$ dans O_h

- % de déformation : $\frac{(l_1 - l_2) \cdot 3/\sqrt{6}}{3/\sqrt{6}} \cdot 100$



- Critère de déformation : $\frac{l_1}{l_2}$

- $\frac{l_1}{l_2} = \sqrt{1.5}$ dans O_h

- % de déformation : $\frac{(l_1 - l_2) \cdot \sqrt{1.5}}{\sqrt{1.5}} \cdot 100$

Figure 26 - Critères de déformation ($O_h - D_{3d}$).

Cette étude a été faite quantitativement ; pour cela nous avons défini deux critères de déformation dans le cas de "l'octaèdre" et du "cube"

et calculé un pourcentage de déformation par rapport à la symétrie O_h (fig.26).

2 - Discussion des résultats

Les résultats concernant le cluster Mo_6 et les deux groupements X_8 sont indiqués dans le tableau XXII et appellent les remarques suivantes :

- La symétrie du "cube" enserrant le motif Mo_6 est très proche de O_h et varie peu, en valeur absolue, avec les différentes insertions. On peut cependant noter que la stabilisation de cette symétrie O_h est pratiquement parfaite dans $Fe_{0.66}Mo_3S_4$.

- L'insertion des gros cations provoque, comme l'on pouvait s'y attendre, une stabilisation de la symétrie du "cube" constituant le site lacunaire, tandis que celle des petits cations entraîne une déformation de ce site ; ce phénomène n'est pas surprenant puisque nous avons vu que, dans ce cas, il y a recherche maximum des sites tétraédriques par ces éléments.

- Pour les deux binaires Mo_3Se_4 et Mo_3S_4 , l'écart du cluster Mo_6 à la symétrie O_h est relativement important, alors que l'insertion des petits et des gros cations provoque une stabilisation très importante de cette symétrie. Ce résultat est assez surprenant et montre que l'insertion de cations, ou même d'élément quasi métallique comme le plomb dans $Pb_{0.5}Mo_3Se_4$, affecte non seulement le réseau anionique mais également, dans une certaine mesure, les liaisons dans le cluster Mo_6 . Aussi, il nous a semblé intéressant, à ce niveau, d'étudier plus en détail le mécanisme de ces liaisons.

3 - Etude des liaisons dans le cluster Mo_6

a) Rappel des travaux antérieurs

Le motif Mo_6 existe dans différents composés et il a été étudié,

TABLEAU XXII

DEFORMATIONS DU CLUSTER Mo_6 ET DES "CUBES" Se_8 (ou S_8)

Composés	Cluster Mo_6			"Cube" Se_8 (ou S_8)			Lacune (6 + 2)		
	l_1	l_2	% déformation	l_1	l_2	% déformation	l_1	l_2	% déformation
Mo_6Se_6	2,597	2,717	2,00	5,162	5,223	3,73	5,731	5,273	10,33
Mo_6Se_5S	2,673	2,744	2,35	5,234	4,942	3,11	5,572	5,113	11,57
$Mo_6Se_4S_2$	2,594	2,731	7,77	5,418	5,131	-2,13	4,792	5,207	25,92
Mo_6S_4	2,698	2,457	6,22	6,158	4,840	-3,85	1,774	5,219	26,10
$Mo_6S_3S_2$	2,532	2,283	3,87	6,137	4,906	-2,04	4,101	5,416	33,17
$Mo_6S_2S_3S_2$	2,586	2,350	3,63	6,171	4,886	-3,12	4,039	5,593	33,85
$Mo_6S_2S_4S_2$	2,697	2,107	2,48	6,061	4,916	-0,93	1,067	5,462	33,24
$Mo_6S_3S_3S_2$	2,693	2,240	2,10	6,059	4,930	-0,26	4,217	5,235	35,02

du point de vue liaisons, par de nombreux auteurs parmi lesquels nous citerons particulièrement Crossman (2), Kettle (3), Cotton et Haas (4), Guggenberger et Sleight (5). Toutes ces études ont été effectuées sur un motif $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ idéal, absent aussi bien dans MoCl_2 (de formule structurale $\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_{4/2}\text{Cl}_2$) que dans $\text{MoBr}_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ (de formule $\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{H}_2\text{O}$), pour ne citer que les deux plus connus.

b) Etude du groupement Mo_6 dans $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$ ($\text{X} = \text{Se}$ ou S)

L'assimilation, concernant les liaisons, entre les motifs Mo_6X_8 de nos phases et $[\text{Mo}_6\text{X}_8]^{4+}$ est évidemment impossible car nous ne pouvons considérer l'ion $[\text{Mo}_6\text{Se}_8]^{4+}$. Toutefois, étant données les grandes analogies paramétriques des groupements Mo_6 , nous avons admis que les liaisons dans tous ces clusters étaient comparables. Aussi, nous sommes nous limités à l'étude de ces liaisons.

Nous avons recherché, dans un premier temps, l'influence d'une perte de symétrie dans Mo_6 . Pour cela, nous avons calculé les représentations irréductibles des orbitales 4d, 5s et 5p des six atomes de molybdène dans le groupe D_3d . Le système d'axes utilisé est représenté figure 27 ; les résultats figurent dans le tableau XXIII. Nous constatons, que contrairement à Oh , il n'y a pas de levée de dégénérescence au niveau des orbitales 4d_{xy} et $4\text{d}_{x^2-y^2}$.

Dans un deuxième temps, nous avons déterminé les formes analytiques des combinaisons des orbitales atomiques, pour chacune des symétries (ces expressions représentent, en première approximation, les équations des orbitales moléculaires représentatives des liaisons dans le cluster Mo_6). Ces fonctions (cf. annexe), bien que d'aspect complexe, ont une représentation graphique simple (exemple : A_{1g} sur la figure 28).

TABLEAU XXIII

Orbitales	E	8C ₃	6C ₂	6C ₄	3C ₂ (C ₄ ²)	i	6S ₄	8S ₆	3σ _h	6σ _D	Représentations (Oh)
5s 5pz 4dz² 5px, 5py 4dxz, 4dyz 4dxy 4dx²-y²	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2	A _{1g} ⁺ E _g ⁺ T _{1u}
	12	0	0	0	-4	0	0	0	0	0	T _{1g} ⁺ T _{2g} ⁺ T _{1u} ⁺ T _{2u}
	6	0	0	-2	2	0	0	0	-4	2	T _{2g} ⁺ A _{2u} ⁺ E _u
	6	0	0	-2	2	0	0	0	4	-2	A _{2g} ⁺ E _g ⁺ T _{2u}
g											
Orbitales	E	2C ₃	3C ₂	i	2S ₆	3σ _D	Représentations (D _{3d})				
5s 5pz 4dz² 5px, 5py 4dxz, 4dyz 4dxy, 4dx²-y²	6	0	0	0	0	2	A _{1g} ⁺ E _g ⁺ A _{2u} ⁺ E _u				
	12	0	0	0	0	0	A _{1g} ⁺ A _{2g} ⁺ 2E _g ⁺ A _{1u} ⁺ A _{2u} ⁺ 2E _u				



Figure 27 - Système d'atomes de $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$.

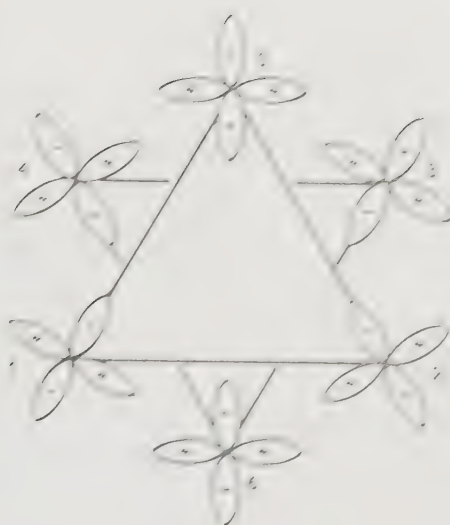


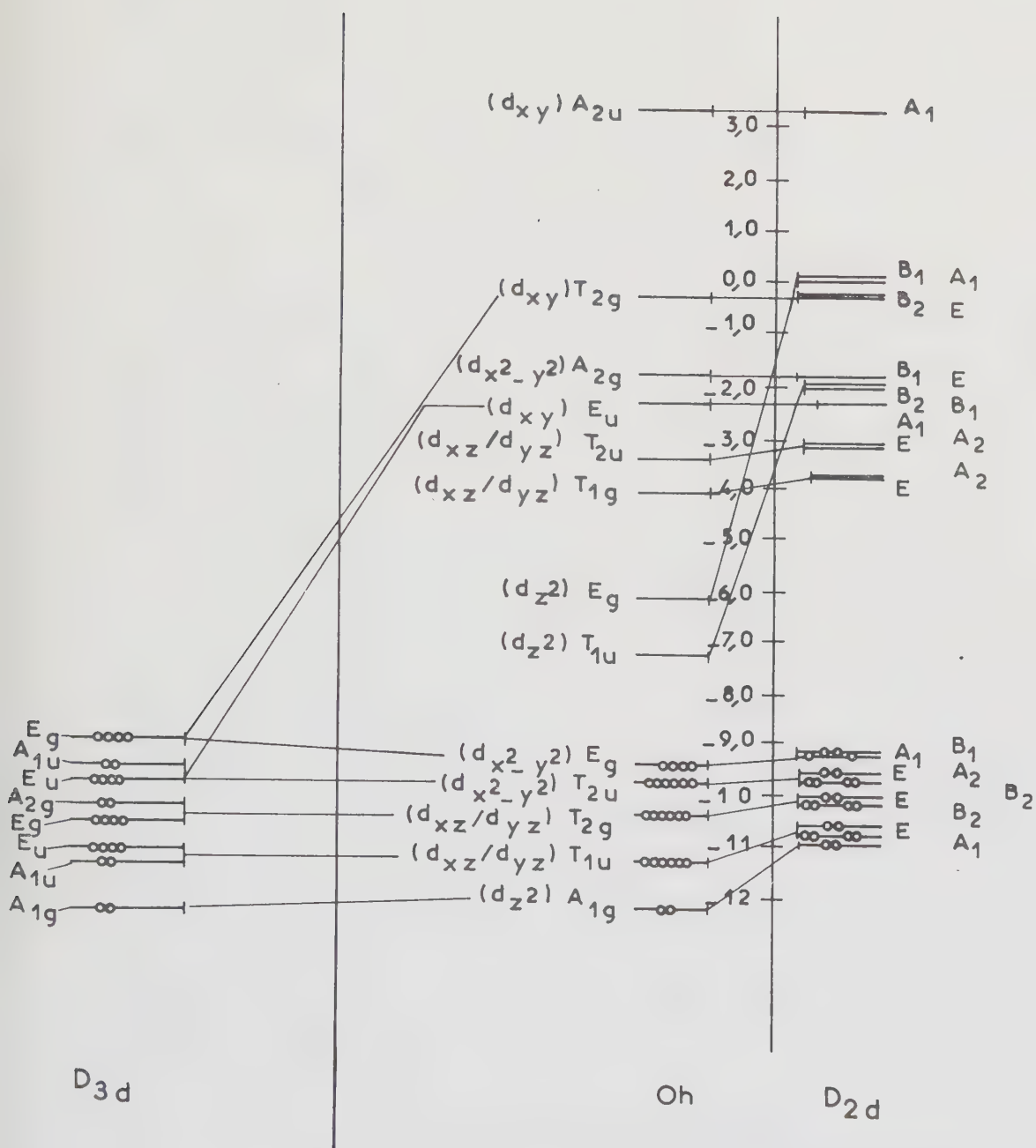
Figure 28 - Représentation de $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$.

Figure 27 - Système d'atomes de $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$.

Figure 28 - Représentation de $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$.

C'est la dernière étape que nous aurons pu effectuer un calcul précis de l'énergie de chacune des orbitales précédentes. Certes, le facteur "prix" ne nous a pas permis de réaliser un tel calcul mais, de notre manière, il nous a semblé illusoire de le faire. En effet :

- 1^{er}, nous ne pouvons considérer le motif Mo_2 seul (approximation encore plus grossière qu'un ion $[\text{Mo}_2\text{O}_2]^{4+}$) ;
- 2^e, les résultats de Sugano et al. montrent qu'un assés-ement de symétrie $D_4 \rightarrow D_2$, s'il apporte un changement important dans les orbitales moléculaires, ne change pas, malgré quelques modifications énergétiques, l'ordre des niveaux d'énergie (fig. 29). En admettant cependant ces résultats, le problème demeure quant à l'occupation électronique des niveaux étendus. Dans le cas des ions $[\text{Mo}_2\text{O}_2]^{4+}$, sur les 24 électrons apportés par le polyène, 8 participent aux liaisons Mo-O , 8 sont utilisés dans le pontage et, par conséquent, 24 dans les liaisons



(d'après GUGGENBERGER
et SLEIGHT)

Figure 29 - Niveaux d'énergie.

Mo-Mo intra-clusters. Il est logique d'admettre, étant données les analogies structurales, que dans les composés $M_x Mo_3 X_4$ les quatre électrons de la charge seront utilisés dans les liaisons Mo-Mo inter-clusters ; ceci expliquerait peut-être certaines propriétés physiques de ces composés.

En résumé, nous pouvons admettre, par comparaison à différents travaux, l'ordre qualitatif des niveaux d'énergie (fig. 29) dans les composés $M_x Mo_3 Se_4$ et $M_x Mo_3 S_4$, en notant un pourcentage de participation, sans doute faible, des orbitales 4dxy aux orbitales moléculaires liantes et la présence possible d'un "excès d'électrons" responsable des liaisons Mo-Mo inter-clusters.

C - Relations paramétriques - Prévion des structures

La détermination du type d'insertion de l'élément M, suivant sa taille, peut être délicate car il est parfois difficile de faire la distinction entre petits et gros cations. Nous avons donc essayé de prévoir ce type, quel que soit l'élément inséré, en faisant appel à d'autres critères.

Avant d'exposer les résultats de cette étude, il nous paraît nécessaire de revenir sur la formulation $M_x Mo_3 S_4$ que nous avons utilisée pour les combinaisons sulfurées ternaires (cf. introduction).

1 - La formulation structurale $M_x Mo_3 S_4$

Sergent et Chevrel ont attribué à ces phases la formulation chimique $M Mo_n S_{n+1}$ et plus récemment, la formulation équivalente $M_x Mo_{6+y} S_8$.

Si dans tous les cristaux étudiés ($M = Fe, Co, Ni, Pb$) les valeurs trouvées pour x sont très proches de celles données par Chevrel, nous

n'avons pu, par contre, déceler de molybdène en excès. En effet, les séries différence, réalisées au terme des affinements, n'ont jamais présentées de pics significatifs de la présence de ce molybdène. C'est la raison pour laquelle, dans l'introduction, nous parlons de la "formule structurale" $M_x Mo_3 S_4$.

Nous avons aussi recherché systématiquement un éventuel défaut de soufre, mais tous nos essais se sont révélés négatifs. Il est d'ailleurs certain que le défaut de soufre, relativement important, signalé par Marezio dans la phase $Pb_{0.92} Mo_6 S_{7.5}$ est difficilement compréhensible dans la dernière description de la structure $Mo_3 S_4$ (ou $Mo_3 Se_4$). C'est pourquoi, contrairement à cet auteur, nous considérons comme significative la courte distance Pb-S (ou Pb-Se). Celle-ci peut, en fait, s'expliquer, non pas par un défaut de soufre sur l'axe ternaire, mais de la façon suivante : en $D3d$ il y a levée partielle de dégénérescence des orbitales p de cet atome ; les orbitales p_x et p_y sont alors doublement dégénérées. Les orbitales s et p_z de même symétrie peuvent, dans ce cas, s'hybrider et l'orbitale sp résultante, dirigée suivant l'axe ternaire, établit ainsi une forte liaison Pb-S dans cette direction.

En définitive, aucune explication n'a pu être donnée sur les différences entre la formule "chimique" et la formule "structurale".

2 - Relations paramétriques dans les différentes structures

Le critère "gros et petits cations" étant insuffisant pour prévoir le type d'insertion, nous avons cherché à établir des corrélations entre les paramètres structuraux particulièrement sensibles à l'insertion et des paramètres aisément mesurables, tels que les paramètres de maille.

Il est apparu, dans l'étude des déformations, que le site lacunaire (6 + 2) convenait parfaitement. Nous avons donc tracé systématiquement les fonctions de variation entre les paramètres de maille (en axes hexagonaux et rhomboédriques) et les paramètres décrivant ce site. Finalement, quatre courbes ont été retenues concernant les variations de l'angle α rhomboédrique en fonction des paramètres suivants :

- distance l_1 des deux atomes (notés Y) de soufre ou de sélénium situés sur l'axe ternaire (courbe 1),
- distance l_2 de deux atomes du plan A défini par trois atomes, en position générale, du "cube" X_8 (courbe 2),
- distance l_3 d'un atome Y au plan A (courbe 3),
- pourcentage de déformation du "cube" X_8 (courbe 4).

Ces courbes, représentées sur les figures 30 et 31, sont continues et régulières. Nous pouvons donc valablement considérer l'existence d'une corrélation dans ces quatre cas et, par conséquent, admettre que la variation de l'angle α traduit le type d'insertion de l'élément M.

3 - Prévision du type d'insertion

Il nous a paru intéressant de tester une telle corrélation sur différents composés, non pas en déterminant leur structure, mais en faisant appel au "bon sens chimique". Nous avons donc porté, sur l'une des courbes (courbe 1), les valeurs des angles α correspondant aux différentes phases préparées par Chevrel (en assimilant les formules $M_x Mo_{6+y} S_8$ à $M_x Mo_3 S_4$).

Nous pouvons remarquer que l'insertion des éléments M se fait essentiellement selon trois types :

- insertion dans le site lacunaire 6 + 2 , donc ordonnée, pour

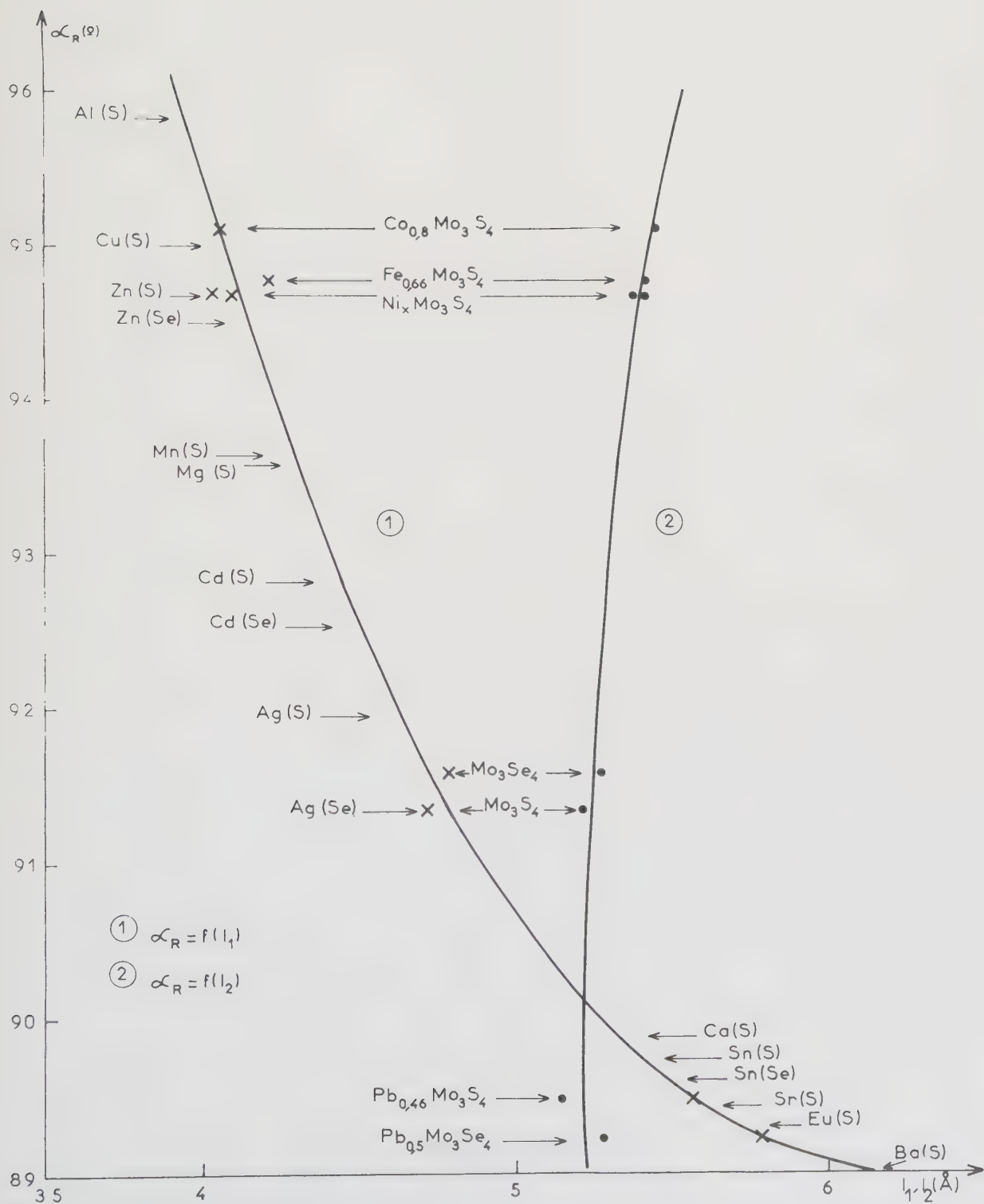


Figure 30 - Courbes de corrélation.

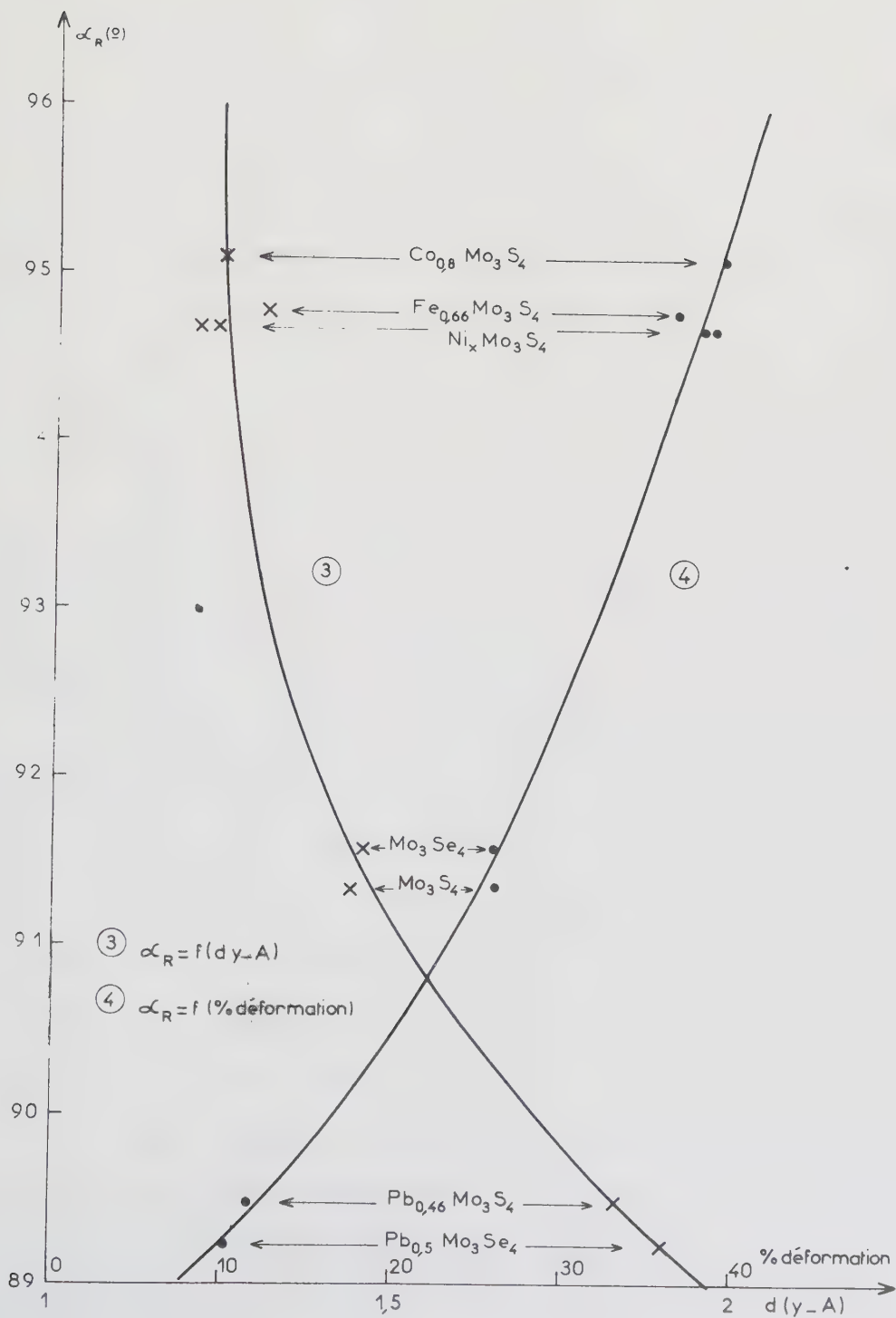


Figure 31 - Courbes de corrélation.

M = Ca, Sn, Sr, Eu, Ba ; les phases correspondantes sont des thiocomposés définis,

- insertion dans des sites tétraédriques, c'est-à-dire insertion désordonnée, pour M = Al, Cu, Zn ; ces éléments donnent des solutions solides,

- insertion n'entraînant pas de déformations excessives de l'architecture de base pour M = Cd, Ag et, à la limite, Mn, Mg. Les phases correspondant à ces éléments constituent une catégorie "intermédiaire" de composés qui sont des thiocomposés dans le cas de l'argent, de la phase sélénée du cadmium et des solutions solides dans les autres cas.

Dans le tableau XXIV figurent, par ordre décroissant, les valeurs des rayons ioniques des principaux éléments admettant la coordinence 8.

Tous les éléments de rayon supérieur à $1.12 \text{ \AA}$ se placent à la partie inférieure de la courbe 1. L'argent, de par son rayon, devrait se placer dans cette zone ; l'unique charge de ce cation est peut-être la cause de cette différence de comportement.

Les cations Cd, Mn, Mg, peuvent être également en coordinence 8 mais leurs rayons ioniques (1.07 , 0.93 et $0.89 \text{ \AA}$) sont plus petits que les précédents. Cela explique sans doute le comportement "intermédiaire" de ces ions. Il est possible que l'insertion se fasse partiellement dans les deux sites (6 + 2 et tétraédriques) ; l'occupation des sites tétraédriques augmenterait de Cd à Mg dont le comportement est identique à Mn par suite des rayons ioniques.

Nous atteignons ensuite la partie supérieure de la courbe relative aux solutions solides, les ions occupant, de façon désordonnée, plus ou moins de sites tétraédriques suivant leurs rayons. Il est remarquable de noter que l'angle α le plus grand (donc la plus grande

Eléments	Coordinnence	Rayons ioniques
Ba ²⁺	VIII	1.42
Ag ⁺	{ VIII IV	{ 1.30 1.02
Pb ²⁺	VIII	1.29
Eu ²⁺	VIII	1.25
Sr ²⁺	VIII	1.25
Sn ²⁺	VIII	1.22
Hg ²⁺	VIII	1.14
Pr ³⁺	VIII	1.14
Ca ²⁺	VIII	1.12
Nd ³⁺	VIII	1.12
Cd ²⁺	{ VIII IV	{ 1.07 0.84
Mn ²⁺	VIII	0.93
Mg ²⁺	{ VIII IV	{ 0.89 0.49
Zn ²⁺	IV	0.60
Co ²⁺	VI	0.65
Ni ²⁺	VI	0.70
Fe ²⁺	{ VI IV	{ 0.61 0.63
Cu ²⁺	{ VI IV	{ 0.73 0.62
Al ³⁺	IV	0.39

déformation du réseau anionique) est obtenu avec l'aluminium dont le rayon de coordinence IV est de $0.39 \text{ \AA}$ (à comparer avec les $0.63 \text{ \AA}$ de Fe par exemple).

L'examen du tableau XXIV permet enfin de prévoir que les insertions de Hg et sans doute de Nd et Pr se feront de manière ordonnée au centre de la lacune de coordinence $6 + 2$.

En résumé, nous pouvons dire que les différents types d'insertion, ainsi que les éléments à insérer, sont théoriquement prévisibles par la valeur de leurs rayons ioniques, la connaissance de l'angle α rhomboédrique permettant de déterminer l'importance des déformations.

III.- RELATIONS ENTRE STRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES

Les phases que nous avons étudiées, particulièrement les phases $M_x Mo_3 S_4$, ont fait l'objet de mesures physiques (susceptibilités magnétiques, résistivités électriques...). Ces mesures, réalisées à basse température, ont permis de constater que certaines d'entre elles présentaient des propriétés supraconductrices ; nous allons faire un bref exposé de ces résultats.

1 - Mesure des susceptibilités magnétiques

Elles ont été effectuées par Morton (6) et Chevrel (7). Deux cas sont à distinguer suivant l'élément M inséré :

- quand M est paramagnétique (Co, Fe, Mn, Cr, Eu), la susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss et la détermination des μ_{eff} prouve qu'il existe sous forme d'ions M^{2+} dans les composés ;

- quand M est diamagnétique (M, Ca, Sr, Ba, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd,

Sn, Pb), les phases correspondantes présentent une susceptibilité spécifique du même ordre de grandeur (χ_g varie entre 0.30 et 0.60 10^{-6} uem CGS). On peut conclure, en généralisant les résultats du premier cas, que ces éléments sont également sous forme d'ions M^{2+} ou à l'état d'oxydation II.

2 - Résistivités électriques

Les résultats obtenus par Lawson (8) sur quelques phases $M_x Mo_3 S_4$ (M = Fe, Ag, Ni, Cu, Co, Mn) sont représentés sur la figure 32.

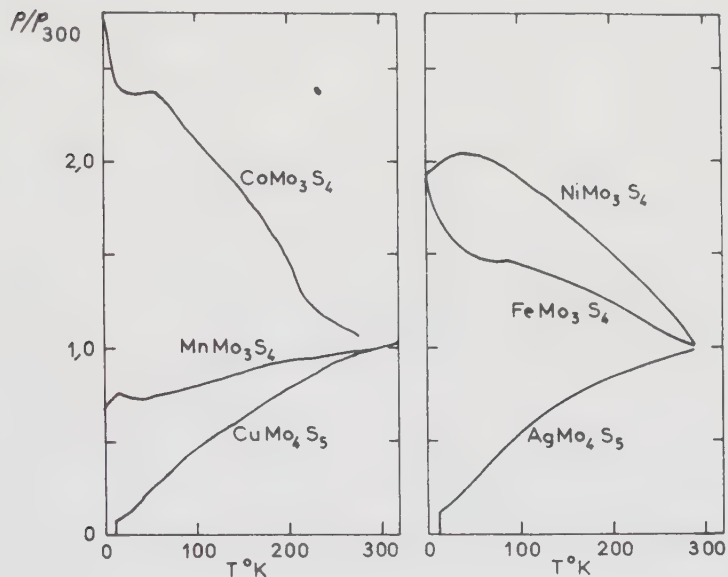


Figure 32 - Résistivités électriques (d'après Lawson).

Les coefficients de température négatifs présentés par les phases correspondant à M = Co, Fe, Ni seraient dus à leur comportement "semi-conducteur". Ils sont, par contre, positifs dans les deux supraconducteurs $Cu_x Mo_3 S_4$ et $Ag_x Mo_3 S_4$ ($T_c = 10.5^{\circ}K$ et $8.3^{\circ}K$ respectivement).

Dans le but de trouver des corrélations entre les propriétés supraconductrices et la structure, Lawson a également étudié l'évolution de la symétrie de ces phases rhomboédriques en fonction de la

température. Les phases avec $M = \text{Sn}$ ($T_c = 11.2^\circ\text{K}$), Ag ($T_c = 8.3^\circ\text{K}$) et Ni conservent la symétrie rhomboédrique jusqu'à 6°K alors que les phases avec $M = \text{Cu}$ ($T_c = 10.5^\circ\text{K}$) et Co deviennent orthorhombiques à 260 et 200°K respectivement, cette transformation étant du premier ordre.

3 - Supraconductivité

a) Mesure des températures critiques (T_c)

Ces mesures, réalisées par différents auteurs (1, 9, 10, 11), figurent dans le tableau XXV et conduisent aux remarques suivantes :

1°) les T_c les plus élevées correspondent, à l'exception du cuivre, aux cas où l'élément M est localisé (Pb , Sn , Ag). Le cuivre constitue un cas particulier puisque nous avons supposé (cf. tableau XXIV) qu'il devait s'insérer de façon désordonnée dans la structure. Toutefois, il est possible que dans la variété orthorhombique de basse température il y ait localisation de cet élément ;

2°) les T_c les plus faibles sont relatives aux phases où l'élément M est délocalisé ;

3°) l'insertion d'éléments de petits rayons ioniques, tels que l'aluminium ou le bore, dans le composé $\text{Sn}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ provoque une augmentation notable de T_c ;

4°) la substitution du soufre par du sélénium dans Mo_3S_4 élève également la T_c .

b) Relations entre structure et supraconductivité

Il est admis, d'une manière générale, que la supraconductivité est liée à l'instabilité du réseau cristallin qui se manifeste souvent par un abaissement de symétrie du réseau. Or, nous l'avons vu, seul le supra-

TABLEAU XXV

TEMPERATURES CRITIQUES (°K) *

$Pb_x Mo_3 S_4$ (9, 10) :	12.7	$Zn_x Mo_3 S_4$ (1) :	3.6	$Mo_3 S_4$ (10) :	1.6
$Sn_x Mo_3 S_4$ (9, 10) :	11.3	$Mg_x Mo_3 S_4$ (1) :	3.5	$Mo_3 Se_2 S_2$ (1) :	3.3
$Ag_x Mo_3 S_4$ (1) :	9.1	$Cd_x Mo_3 S_4$ (1) :	3.5	$Mo_3 Se_3 S_3$ (1) :	3.4
$Cu_x Mo_3 S_4$ (9, 10) :	10.3	$Sc_x Mo_3 S_4$ (1) :	3.6	$Mo_3 Se_4$ (11) :	6.3
$Sn_x Al_y Mo_3 S_4$ (9, 10) :	14.4	$Y_x Mo_3 S_4$ (1) :	3.0	$Pb_x Mo_3 Se_4$ (10) :	3.9

* Les références sont indiquées entre parenthèses.

conducteur $\text{Cu}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ présente une transformation de phase avec abaissement de symétrie ; toutes les autres phases supraconductrices conservent la symétrie rhomboédrique.

Différentes corrélations ont été établies :

- corrélation entre T_c et le volume des mailles (variations de même sens),

- diminution de T_c avec l'ionocité croissante de la liaison M-S.

Nous avons également montré que c'est pour la phase $\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$ ($T_c = 12.7^\circ\text{K}$) que l'écart à la symétrie cubique est la plus faible (tableau XXII).

Toutes ces corrélations n'expliquent cependant pas pourquoi $\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$, dont la structure est très voisine de la précédente, présente une T_c de 3.6°K (10). La seule différence que nous ayons notée concerne la liaison soufre-soufre, suivant l'axe ternaire, qui est beaucoup plus courte dans la phase sulfurée (cf. tableau XXII).

En définitive, il n'y a pas, pour l'instant, de critère unique permettant d'interpréter la supraconductivité dans ces phases. Toutefois, deux faits semblent présenter une certaine importance :

- 1°) l'insertion de cations M de grands rayons ioniques qui stabilisent la structure de base et établissent de fortes liaisons avec les atomes de soufre situés sur l'axe ternaire ;

- 2°) le rôle du réseau de soufre, comme le montre l'évolution de la T_c en fonction de la substitution des atomes de soufre du réseau par les atomes de sélénium.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) M. MAREZIO, P.D. DERNIER, J.P. REMEIKA, E. CORENZWIT et B.T. MATHIAS, Mat. Res. Bull., Vol. 8, 657-668 (1973).
- (2) L.D. GROSSMAN, D.P. OLSEN, G.H. DUFFEY, J. Chem. Phys., 38, 73 (1963).
- (3) S.F.A. KETTLE, Theoret. Chim. Acta, 3, 211 (1965).
- (4) F.A. COTTON, Q.T.E. HAAS, Inorg. Chem., 3, 10 (1964).
- (5) L.J. GUGGENBERGER, A.W. SLEIGHT, Inorg. Chem. 8, 10 (1969).
- (6) N. MORTON, J.G. BOOTH et C.F. WOODHEAD, J. Less Common Metals, 34, n° 1, 125 (1974).
- (7) CHEVREL, Thèse - Rennes (1974).
- (8) A.C. LAWSON, Mat. Res. Bull., 7, 773 (1972).
- (9) O. FISCHER, R. ODERMATT, G. BONGI, H. JONES, R. CHEVREL et M. SERGENT, Physic Letters, 45 A, 2, 87 (1973).
- (10) R. ODERMATT, O. FISCHER, H. JONES et G. BONGI - à paraître -
- (11) F. HULLIGER, Structure and Bonding (Springer. Verlag. Berlin), 4, 189 (1968).

- CONCLUSION -

Dans cette étude, nous avons montré que les sulfures et séléniures ternaires du molybdène de basse valence sont caractérisés par la disposition des atomes de molybdène sous forme de chaînes ou de clusters, leurs structures pouvant se décrire à partir de celle de NiAs. Ils se classent en deux séries distinctes :

- Les sulfures ternaires du molybdène trivalent MMo_2S_4 (M = Co, Fe)

Ces phases s'écrivent en fait sous la forme M_3X_4 et leur structure dérive directement de celle de la molybdénite MoS_2 . L'insertion de l'élément M provoque en effet le passage, par glissement, de l'empilement A-A-B-B... à l'empilement de type NiAs A-B-A-B... Les atomes de molybdène occupent la totalité des sites octaédriques entre les plans A et B, l'élément M n'occupant que la moitié des sites entre les plans B et A du réseau de soufre.

Leur caractéristique essentielle consiste en la présence de

chaînes de molybdène se développant parallèlement à l'axe b du système monoclinique. La disposition irrégulière des atomes de molybdène dans ces chaînes fait apparaître des groupements plans (Mo_4), semblables à ceux rencontrés dans d'autres composés (ReS_2 et ReSe_2 par exemple).

- Les sulfures et sélénures du molybdène divalent $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{X}_4$ ($X = \text{Se}$ ou S)

Ces phases résultent de l'insertion de l'élément M dans la structure de base Mo_3X_4 . Cette structure peut se décrire de trois façons :

- comme un empilement de motifs Mo_6X_8 ,
- à partir d'un réseau d'atomes X sous forme de chaînes et présentant des "canaux" dans lesquels s'insèrent les clusters Mo_6 ,
- sur la base d'un empilement hexagonal compact, de type NiAs , des atomes X , certains sites octaédriques du réseau $A-B$ étant occupés par d'autres atomes X et par le centre des clusters Mo_6 ; cette description fait apparaître une lacune X_8 de coordinance $6 + 2$ et conduit à la formulation $\text{M}_6\text{X}_8\Box$.

Le cluster Mo_6 , présent dans la phase Mo_3X_4 , est semblable à ceux existant dans d'autres composés d'éléments de transition de basse valence. Il s'insère dans un "cube" X_8 constituant un site de coordinance $6 + 2$ du réseau $A-B$ de type NiAs . Ce type d'insertion, indispensable pour un "octaèdre" comme Mo_6 , explique certainement l'impossibilité d'isoler la phase MoX (MoS et MoSe) qui s'écrit en fait sous la forme Mo_6X_8 .

Si le cluster Mo_6 présente toujours un caractère métallique, une différence apparaît cependant quant au caractère du réseau X : il est de nature covalente dans le cas du sélénium et essentiellement ionique dans le cas du soufre. Cette différence permet de comprendre les

difficultés rencontrées dans la préparation de la phase Mo_3S_4 par synthèse directe, sa stabilisation nécessitant un apport d'électrons.

La structure Mo_3X_4 , caractérisée également par la présence de lacunes ("canaux" ou sites X_8 suivant la description), constitue une structure d'accueil pour les éléments M. Ainsi les cations de grands rayons ioniques tels que Pb, Ca, Sn, Ba ..., se localisent au centre de la lacune X_8 de coordinance $6 + 2$ et forment des thiocomposés définis $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{X}_4$ alors que les petits cations occupent plus ou moins de sites tétraédriques du réseau X, conduisant à des solutions solides de formule structurale $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{X}_4$.

Cette insertion provoque des déformations de la structure de base Mo_3X_4 , notamment du site lacunaire X_8 , qui se traduisent par des variations importantes du paramètre de maille α rhomboédrique. Il a été possible d'en déduire des courbes de corrélation, continues et régulières, permettant de prévoir le type d'insertion quel que soit l'élément M et d'évaluer les déformations introduites.

Certaines de ces phases présentent des propriétés supraconductrices (exemple $\text{Pb}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$), vraisemblablement liées à l'insertion des gros cations qui stabilise la structure de base et au caractère du réseau X, essentiellement ionique pour le soufre et covalent pour le sélénium. Il reste toutefois à déterminer l'origine exacte de cette propriété qui permet de prévoir, pour les composés $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{S}_4$, des applications intéressantes.

- ANNEXE -

FONCTIONS ANALYTIQUES DES ORBITALES
MOLECULAIRES REPRESENTATIVES DES LIAISONS
DANS LE CLUSTER Mo_6 DE SYMETRIE D_{3d}

ORBITALES ATOMIQUES $5s$, $5p_z$, $4d_z^2$

(La notation ϕ_1 représente l'orbitale atomique de l'atome 1).

$$\psi_{A_{1g}} = 1/\sqrt{6} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_{E_g} = \begin{bmatrix} 1/2 (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \\ 1/2\sqrt{3} (2\phi_5 + 2\phi_6 - \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \end{bmatrix}$$

$$\psi_{A_{2u}} = 1/\sqrt{6} (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{E_u} = \begin{bmatrix} 1/2 (-\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \\ 1/2\sqrt{3} (2\phi_5 - 2\phi_6 - \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \end{bmatrix}$$

ORBITALES ATOMIQUES $5p_x$ / $5p_y$ et $4d_{xz}$ / $4d_{yz}$

(Les notations x_i et y_i représentent, soit les orbitales $5p_x$ et $5p_y$, soit les orbitales $4d_{xz}$ et $4d_{yz}$ de l'atome i).

$$\psi_{A_{2u}} = 1/2\sqrt{6} [\sqrt{3} (x_1 - x_2 + x_3 - x_4) + (2y_5 + 2y_6 - y_1 - y_2 - y_3 - y_4)]$$

$$\psi_{A_{1g}} = 1/2\sqrt{6} [\sqrt{3} (x_1 - x_2 - x_3 + x_4) + (2y_5 - 2y_6 - y_1 - y_2 + y_3 + y_4)]$$

$$\psi_{A_{1u}} = 1/2\sqrt{6} [(x_1 + x_2 + x_3 + x_4 - 2x_5 - 2x_6) + \sqrt{3} (y_1 - y_2 + y_3 - y_4)]$$

$$\psi_{A_{2g}} = 1/2\sqrt{6} [(x_1 + x_2 - x_3 - x_4 - 2x_5 + 2x_6) + \sqrt{3} (y_1 - y_2 - y_3 + y_4)]$$

$$\psi_{E_u} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{6} & (x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6) \\ 1/\sqrt{6} & (y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6) \end{bmatrix}$$

$$\psi'_{E_u} = \begin{bmatrix} 1/2\sqrt{3} [(x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6)] \\ 1/2\sqrt{3} [(x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6) - (y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6)] \end{bmatrix}$$

$$\psi_{E_g} = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{6} & (x_1 + x_2 - x_3 - x_4 + x_5 - x_6) \\ 1/\sqrt{6} & (y_1 + y_2 - y_3 - y_4 + y_5 - y_6) \end{bmatrix}$$

$$\psi'_{E_g} = \begin{bmatrix} 1/2\sqrt{3} [(x_1 + x_2 - x_3 - x_4 + x_5 + x_6) + (y_1 + y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6)] \\ 1/2\sqrt{3} [(x_1 + x_2 - x_3 - x_4 + x_5 + x_6) - (y_1 + y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6)] \end{bmatrix}$$

ORBITALES ATOMIQUES $4d_{xy}$ / $4d_{x^2 - y^2}$

(Les notations x_i et x_i^2 représentent les orbitales $4d_{xy}$ et $4d_{x^2 - y^2}$ de l'atome i).

$$\psi^A_{1g} = 1/2\sqrt{6} \left[\sqrt{3} (x_1 - x_2 + x_3 - x_4) + (2x_5^2 + 2x_6^2 - x_1^2 - x_2^2 - x_3^2 - x_4^2) \right]$$

$$\psi^A_{2u} = 1/2\sqrt{6} \left[\sqrt{3} (x_1 - x_2 - x_3 + x_4) + (2x_5^2 - 2x_6^2 - x_1^2 - x_2^2 + x_3^2 + x_4^2) \right]$$

$$\psi^A_{2g} = 1/2\sqrt{6} \left[(x_1 + x_2 + x_3 + x_4 - 2x_5 - 2x_6) + \sqrt{3} (x_1^2 - x_2^2 + x_3^2 - x_4^2) \right]$$

$$\psi^A_{1u} = 1/2\sqrt{6} \left[(x_1 + x_2 - x_3 - x_4 - 2x_5 + 2x_6) + \sqrt{3} (x_1^2 - x_2^2 - x_3^2 + x_4^2) \right]$$

$$\psi^E_g = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{6} & (x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6) \\ 1/\sqrt{6} & (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2 + x_6^2) \end{bmatrix}$$

$$\psi'^E_g = \begin{bmatrix} 1/2\sqrt{3} & [(x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6) + (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2 + x_6^2)] \\ 1/2\sqrt{3} & [(x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6) - (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2 + x_5^2 + x_6^2)] \end{bmatrix}$$

$$\psi^E_u = \begin{bmatrix} 1/\sqrt{6} & (x_1 + x_2 - x_3 - x_4 + x_5 - x_6) \\ 1/\sqrt{6} & (x_1^2 + x_2^2 - x_3^2 - x_4^2 + x_5^2 - x_6^2) \end{bmatrix}$$

$$\psi'^E_u = \begin{bmatrix} 1/2\sqrt{3} & [(x_1 + x_2 - x_3 - x_4 + x_5 - x_6) + (x_1^2 + x_2^2 - x_3^2 - x_4^2 + x_5^2 - x_6^2)] \\ 1/2\sqrt{3} & [(x_1 + x_2 - x_3 - x_4 + x_5 - x_6) - (x_1^2 + x_2^2 - x_3^2 - x_4^2 + x_5^2 - x_6^2)] \end{bmatrix}$$

VU :

Le Président de la Thèse

VU :

Le Directeur de Thèse

VU et APPROUVE

RENNES, le

Le Directeur de l'U.E.R.

VU et PERMIS D'IMPRIMER

RENNES, le

Le Président de l'Université de RENNES

C. CHAMPAUD

